固体物理的量子力学基础

周凌云　主编

重 庆 大 学 出 版 社

固体物理的量子力学基础

周凌云　　主编

责任编辑　　黄开植　曾令维

重庆大学出版社出版发行

新　华　书　店　经　销

重庆大学出版社印刷厂印刷

开本：787×1092　1/32　印张：9.125　字数：205　千

1989年1月第1版　　　　　1989年1月第　1　次印刷

印数：1—2400

标准书号：$\frac{\text{ISBN 7-5624-0189-6}}{\text{O·27(课)}}$　定　价：1.82元

内 容 提 要

本书在阐述量子力学的基本知识的前提下，讲述固体物理方面的内容。全书包括非相对论量子力学的基本知识及量子统计，主要讲述了波函数、薛定谔方程、量子力学中的力学量、态和力学量的表象、微扰理论、自旋与全同粒子等，全书还包括量子力学在固体物理中的应用，主要介绍了能带理论及声子的概念。每章末安排有一定量的习题，书末附有详细解答。

本书适用于理工科有关专业的本科生及研究生，也可供其他工作者参考。

前　　言

本书的雏形是编者在昆明工学院讲授量子力学课所撰写的讲义。授课对象为工科部分专业的本科生及研究生。他们学习本课程的近期目的，仅为一些后续课程之需，故学时较少（30至50学时）。这些后续课程，多与固体物理及量子化学有关。教学实践表明，如不结合后续课程的内容而单纯讲授量子力学的知识，是难以取得较好效果的。但为避免过余繁杂亦因学时所限，编者认为不宜面面俱到，而应有所侧重。因此，本书将在阐述量子力学的基本知识的前提下，尽量结合固体物理方面的内容。为突出此点，本书就以《固体物理的量子力学基础》作为书名。

本书共分三篇。第一篇系统地介绍了非相对论量子力学的基本知识。编者本着删繁就简的原则，力图以简明扼要的方式来介绍此篇的内容，使读者能在较短的时间内了解量子力学的基本概念、基本原理及基本方法。这对一般工科专业及至师专物理专业的学生无疑都是相宜的。第二篇为量子统计简介。第三篇为量子力学在固体物理学中的应用，主要介绍能带理论及声子的概念。

还得说明，阅读本书，勿须具备太多的数理知识。凡学过数学分析、普通物理及粗通线性代数的读者，均能读懂本书大部分内容。对所需的“数理方法”方面的知识，本书以附录形式列于全书正文之后。为便于工程技术人员或理化函授生自学本书，笔者在每章之末均作了小结，并对所有习题

都作了简要解答，列于书末。

全书由周凌云担任主编。第一至第七章及附录由周凌云撰写，第八章及第九章由刘坤和吴光敏合写，第十、十一两章由李行一撰写，第十二章由王安安撰写。

全书脱稿后，承云南大学物理系主任陈尔纲教授审阅了全书。

囿于编者学识，难免有谬误之处，敬祈读者指正。

编　者

1988年2月于昆明工学院

目　录

第一篇 量子力学基础

量子力学是人们对自然界的探索和研究日益深化的过程中，突破经典物理学的旧观念、旧图景而逐渐发展并臻于完善的。它的发展大致可分为两个阶段。第一阶段是所谓早期量子论（习惯上称旧量子论）阶段（1900-1924）；第二阶段是量子力学阶段（1924- ），1927年以后量子统计力学、量子电动力学和量子场论纷纷出现，使之具有更为丰富的内容。

此编主要阐述非相对论量子力学的基本知识，首先介绍旧量子论的内容，并概述了它的意义及缺陷。其后的第二至第七章为量子力学的基本内容。需要说明，量子力学虽有几种表述方法，但我们认为，还是薛定谔的波动力学较易为初学者所接受，故仍以它为主来讲述这部分内容。仅在第五章的表象理论一节中才对矩阵力学表述方式略微提及。对量子力学的狄喇克表述形式，在§5-7节中作了简介。还应指出，鉴于本书性质及教学学时与篇幅之限，对量子力学的一些有价值的内容，也只能删去或简述。如将二次量子化及散射理论等舍去，对表象理论也只作了简介，在近似方法方面也仅讲述了定态微扰论。

第一章 旧量子论及物质的波粒二象性

本章主要讲述旧量子论，它包括普朗克的量子假说、爱因斯坦的光子假说及玻尔理论。接着又讲述了在光子假说的

启发下，由德布罗意所提出的物质的波粒二象性假说。

§1-1　黑体辐射及普朗克的量子假说

由普通物质学知，由于物体内部带电粒子的热运动而引起的辐射电磁波的现象称为热辐射。所有物体都能辐射一定波长的电磁波，且对外来的辐射还有反射和吸收作用。如一物体对照到其上的辐射，能全部吸收而不反射，则称此物体为绝对黑体（简称黑体）。一个开有小孔的空腔可视为黑体。实验指出，当腔壁单位面积所发射出的辐射能和它所吸收的辐射能相等（平衡状态）时，频率在ν到$\nu+\mathrm{d}\nu$之间的辐射能密度$\rho_\nu \mathrm{d}\nu$只与黑体温度T有关。实验还给出了在不同温度下的ρ_ν-ν曲线。一些物理学家力图从理论上推出ρ_ν。维思由热力学推得：$\rho_\nu \mathrm{d}\nu=\nu^3 f(\nu/T)\mathrm{d}\nu$。他进而假设辐射按波长的分布类似于麦克斯韦速率分布，则得

$$\rho_\nu \mathrm{d}\nu = C_1 \nu^3 e^{-\frac{C_2 \nu}{T}} \mathrm{d}\nu \qquad (1-1)$$

C_1、C_2为常数。此式在ν较高的区域与实验曲线一致，而在低频区域与实验不符（见图1-1）。

瑞利-金斯据经典物理学得，黑体空腔单位体积内辐射频率在ν-$\nu+\mathrm{d}\nu$间的振动方式数为（$8\pi\nu^2/C^3$）$\mathrm{d}\nu$（见习题1-4之解）。再据能量均分定理（每一振动方式的能量为kT），即得

$$\rho_\nu \mathrm{d}\nu = \left(\frac{8\pi\nu^2}{C^3}\mathrm{d}\nu\right) kT \qquad (1-2)$$

式中 c 为光速，k 为玻耳兹曼常数。此式是严格按经典物理学推出的，但此式仅在低频区与实验相符，而在高频区与实验相违（图1－1）；且由（1－2）会导出黑体的总辐射能 E 为无限大的荒谬结论，即 $E=\int_0^\infty \rho_\nu \mathrm{d}\nu=\frac{8\pi kT}{C^3}\int_0^\infty \nu^2 \mathrm{d}\nu$

$=\infty$。如此，这一情况被当时的人们称作“紫外灾难”。这一困难问题，引起了当时物理学界的重视。

1900年12月德国物理学家普朗克成功地解决了这个困难。他提出了一个崭新的概念——能量子。他在研究黑体辐射时，把黑体看作是由带电的谐振子所组成的，并假设这些谐振子的能量不能连续变化，而只能取一些分立值，它们是一最小能量 ε_0 的整数倍，即为：ε_0，$2\varepsilon_0$，$3\varepsilon_0$，…，$n\varepsilon_0$，…。这些分立能值称为谐振子能级。这一假设是与经典理论根本对立的，因经典理论认为物体的能量是连续变化的，故振子能量的取值就不应受任何限制。但他根据这一假设，推出了黑体辐射的正确公式。其推导如下：

由经典物理学知粒子（此处为振子）的能量为 E_n 的几率与 $e^{-E_n/kT}$ 成正比，而由普朗克假设 $E_n=n\varepsilon_0$，即得振子的平均能量为

$$\overline{E}=\frac{\sum\limits_{n=0}^{\infty} E_n e^{-E_n/kT}}{\sum\limits_{n=0}^{\infty} e^{-E_n/kT}}=\frac{\varepsilon_0\sum\limits_{n=0}^{\infty} n e^{-n\varepsilon_0/kT}}{\sum\limits_{n=0}^{\infty} e^{-n\varepsilon_0/kT}} \qquad (1-3)$$

由公式

$$(1-x)^{-1}=1+x+x^2+\cdots+x^n+\cdots=\sum_{n=0}^{\infty}x^n$$

$$(|x|<1)$$

当令 $x=e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}$ 后，则（1-3）的分母为

$$\sum_{n=0}^{\infty}e^{-\frac{n\varepsilon_0}{kT}}=\sum_{n=0}^{\infty}\left[e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}\right]^n$$

$$=\left(1-e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}\right)^{-1}$$

又由 $\sum_{n=0}^{\infty}ne^{-ny}=-\frac{d}{dy}\sum_{n=0}^{\infty}e^{-ny}=-\frac{d}{dy}(1-e^{-y})^{-1}$

$=e^{-y}(1-e^{-y})^{-2}$，当令 $y=\frac{\varepsilon_0}{kT}$ 后，则（1-3）式的分子可表为

$$\varepsilon_0\sum_{n=0}^{\infty}ne^{-\frac{n\varepsilon_0}{kT}}=\varepsilon_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}\left(1-e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}\right)^{-2}$$

将之代入（1-3）式后，即得

$$\overline{E}=\varepsilon_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}\left(1-e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}\right)^{-2}\left(1-e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}\right)$$

$$=\varepsilon_0\left(e^{\frac{\varepsilon_0}{kT}}-1\right)^{-1}$$

再乘上振动方式数 $(8\pi\nu^2/c^3)d\nu$，即得

$$\rho_\nu \mathrm{d}\nu = \left(\frac{8\pi\nu^2}{c^3}\mathrm{d}\nu\right)\overline{E} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\left(e^{\frac{\varepsilon_0}{kT}} - 1\right)^{-1}\mathrm{d}\nu\cdot\varepsilon_0$$

（1－4）

比较维恩公式，得$\varepsilon_0 \propto \nu$，可写为$\varepsilon_0 = h\nu$，其$h$称为普朗克常数，其值为$6.626\times10^{-34}$J·s；此$h\nu$被称作频率为$\nu$的能量子。这样，即得普朗克公式

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\cdot\frac{1}{e^{h\nu/kT}-1}\mathrm{d}\nu \qquad （1－5）$$

它与实验惊人地相符（图1－1）。而且，低频时它可化为瑞利公式，高频时化为维恩公式（习题1－1）。

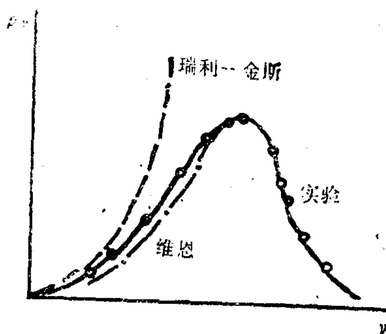


图1－1

普朗克假设正确地解释了黑体辐射实验，拯救了所谓“紫外灾难”。不仅如此，其深刻意义还在于它第一次揭示了微观尺度下的物理系统演变过程存在着不连续性，进而为人们对光的微粒性认识开辟了一个途径，它标志着近代物理学的诞生。

§1-2　光电效应和光的波粒二象性

到十九世纪末，人们已确信光是一种电磁波。然而人们很快就发现光的电磁理论，是不能解释光电效应实验规律

的。光电效应首先为赫兹所发现（1888），其后又有人对之进行了详尽的研究，并得出了一些实验规律。1897年当电子被发现后，人们就认识到所谓光电效应，乃是光照射到金属上后，金属中的电子吸收了光能而脱出金属表面的现象。这种电子被叫做光电子。光电效应的实验规律就可表述为：

（1）对于一定金属而言，仅当入射光的频率ν达到或超过某定值ν_0时，才能有光电子从金属表面上发射出来。如$\nu<\nu_0$，则无论光强多大，照射时间多长，均不能产生光电子。

（2）光电子的能量与入射光强无关，只决定于光的频率，光强只影响光电子的密度。

按经典电磁理论，光的能量仅决定于光强；而与频率无关，故靠吸收光能而脱出金属的光电子的能量，也就只与光强有关。此与上述实验事实相违。这又成了经典物理学的一个困难问题。

1905年爱因斯坦在普朗克假设的启发下，进而提出：光（电磁波）是由能量为$h\nu$的光量子（简称光子）所组成，其运动速度为光速c。用此假设，他成功地解释了光电效应规律。

当光照射到金属表面上时，能量为$h\nu$的光子被电子吸收，电子将此能量的一部分用来克服金属表面对它的引力，另一部分提供它脱出金属后的动能。此能量关系可表为

$$\frac{1}{2}\mu v^2 = h\nu - W_0 \qquad (1-6)$$

式中μ是电子质量，v是电子脱出金属后的初速，W_0是电子脱出金属表面所需作的功，称为脱出功。如电子所吸收的

光子的能量$h\nu < W_0$，则它就不能脱出金属表面，此时就不会产生光电子。由（1－6）还不难看出，对某一金属而言（其W_0为某一定值），其光电子能量只决定于光子频率，而与光强无关。光子频率决定光子能量，光强与光子数有关。增加光强，就是增加光子数目，其结果仅能增加光电子的数目。这样，光子假说就完全解释了光电效应的实验规律。

光子假说揭示了光的微粒性，光是由微粒——光子所组成。但这并不否定光的波动性，因这早已被干涉、衍射等现象所证实。这样，光就具有"波""粒"双重性，称为光的波粒二象性。这种双重性的联系，可由光子的能量及动量与其频率及波长的关系式体现出来。

由相对论知，静止质量为μ_0速度为v的粒的能量是$E = \mu_0 c^2 \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{-\frac{1}{2}}$。而光子速度为$c$其能量为$h\nu$，由此式可知光子的静止质量为零。再由相对论中能量与动量的关系式$E^2 = \mu_0^2 c^4 + c^2 p^2$，即得光子能量与动量的关系为$E = cp$。这样，即得光子的$E$及$p$与其频率及波长$\lambda$的关系式

$$E = h\nu = \hbar\omega \qquad \left(\hbar = \frac{h}{2\pi}\right) \qquad (1-7)$$

$$p = \frac{h\nu}{c} = \frac{\hbar\omega}{c} = \frac{h}{\lambda} \qquad (1-8)$$

把（1－9）式写为矢量式，即为

$$\overline{p} = \frac{h\nu}{c}\mathbf{n} = \frac{h}{\lambda}\mathbf{n} = \hbar\mathbf{k} \qquad (1-9)$$

式中$\mathbf{n}$表光子运动方向的单位矢；ω表角频率，$\mathbf{k}$为光的波

矢。（1－7）及（1-8）式把光的波动及微粒这双重性质联系起来了；E、$\mathbf{p}$是反映粒子性的物理量，而ν、λ是描写波动性的物理量。光是粒子性与波动性的矛盾统一体。在不同条件下有不同的反映，在干涉和衍射实验条件下表现出波动性，而在与物质相互作用时表现出粒子性。但是，光子这种粒子不是经典意义下的粒子，其波动性也不是经典意义下的波，关于此问题将在第二章中讨论。还应指出，光子不是低速粒子，对它的准确表述属于量子场论内容，这已超出本书范围。

爱因斯坦的光子理论不仅解释了光电效应，且为康普顿效应（习题1－5）进一步证实。它的成功，使人们不得不承认光的波粒二象性本质。

§1-3 玻尔理论

一、原子光谱及卢瑟福原子模型的困难

从1859年德国人本生发现钠的黄色线光谱后，不少科学家对原子的线光谱进行了研究，积累了一些光谱分析的资料。1885年巴尔末由这些资料，得出氢原子可见光谱线频率的规律

$$\nu = Rc\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad n = 3,\ 4,\ 5,\ \cdots \tag{1-10}$$

式中R是里德伯常数，其值为$1.0967758\times10^7\text{m}^{-1}$。满足此关系式的谱线系称为巴尔末系。巴尔末还指出，如将（1-10）中的2^2换成其他整数的平方，可以得出氢原子光谱的其他线系。实验证实了他的推测。这样，氢原子的所有谱线

系可概括为

$$\nu = Rc\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad (m = 1, 2, 3, \cdots$$

$$n = 2, 3, 4, \cdots) \qquad (1\text{-}10')$$

式中（$m < n$）。此式反映了原子线光谱的规律。要解释这一规律，就需了解原子是怎样发射光谱的，这就得先弄清原子的结构。

1912年卢瑟福提出了一个原子模型，他认为：原子由一带正电的原子核及绕核旋转的电子组成。此模型虽能解释α粒子的大角度散射问题，但不能解释原子的线光谱。据此模型，电子的绕核运动是加速运动。由电磁理论知，作加速运动的带电粒子要发射电磁波，则这绕核运动的电子将不断地放射辐射能。而按经典理论计算，此辐射频率应等于绕核运动的频率。由于电子不断辐射能量，原子的能量就逐渐减少，因而其发射的光谱就应是连续的，但这与原子的分立线光谱的事实相违。同时，按经典理论，当原子自动辐射时，由于不断失去能量，电子将沿螺旋线逐渐接近原子核，最终掉进核中，使原子"崩溃"，这与原子在正常状态下不发出辐射且是稳定的事实不符。所以经典理论既不能说明原子的稳定性，也不能解释线光谱的规律，成为经典物理学的又一困难。

二、玻尔理论

为解决上述困难，玻尔提出了如下理论：

（1）"定态"概念：原子是由带正电的原子核及绕核作圆周运动的电子组成的。但电子只能在一些特殊的轨道上运动，这些轨道彼此分立，这就是说，原子系统只能具有一些不连续的能量状态。在这些状态中，电子不吸收电磁波也

不辐射电磁波，这些状态称为原子的稳定状态（简称定态）。

（2） 跃迁概念：由于某种原因，电子由能量为E_m的定态跃迁到能量为E_n的另一定态，此时就会发出或吸收辐射，其辐射频率为

$$\nu_{mn}=\frac{|E_n-E_m|}{h} \qquad (1-11)$$

当$E_m>E_n$时为发出辐射，$E_m<E_n$时为吸收辐射。

（3） 量子化条件：电子的定态轨道不是任意的，其轨道角动量μvr应满足下列量子化条件

$$\mu vr=n\hbar \qquad n=1,\ 2,\ 3,\ \cdots \qquad (1-12)$$

n称为量子数，（1-12）称为轨道量子化条件。后来又被索末菲推广为$\oint p\mathrm{d}q=nh$，此积分回路为电子轨道的一周，q为电子的一个广义坐标，p是相应的广义动量。

由玻尔理论不难求得氢原子的定态能量。设电子质量为μ，绕核运动的速度为v，r为电子可能的运动轨道半径。由库仑定律及力学定律得：$e_0^2/4\pi\varepsilon_0 r^2=\mu v^2/r$。再由（1-12）式可得

$$r_n=\frac{n^2\varepsilon_0 h^2}{\pi\mu e_0^2} \qquad n=1,\ 2,\ 3,\ \cdots \qquad (1-13)$$

此即原子中第n条稳定轨道的半径。由此式可知电子轨道是分立的。其半径是量子化的。当$n=1$时其半径$r_1=\varepsilon_0 h^2/\pi\mu e_0^2=5.29\times10^{-11}\mathrm{m}$，称为第一玻尔轨道半径（注：电子电荷本书均用$e_0$表示）。

当电子在第 n 轨道上运动时，其能量为

$$E_n = T + U = \frac{1}{2}\mu v^2 - \frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 r_n} \quad (1-14)$$

而 $\mu v^2 = \dfrac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$，再将（1-13）中 r_n 代入（1-14），即得

$$E_n = -\frac{e_0^2}{8\pi\varepsilon_0 r_n} = -\frac{\mu e_0^2}{8\varepsilon_0 h^3} \cdot \frac{1}{n^2}$$

$$(n = 1, 2, 3, \cdots) \quad (1-15)$$

由（1-15）可知，氢原子的能量只可取一些分立值，即其能量是量子化的。此分立的量子化能值称为原子能级。用（1-15）式还可推出巴尔末公式。

按玻尔的跃迁概念，原子系统中的电子从高能级 E_m 跃迁到低能级 E_n 时，所发射的电磁波频率为

$$\nu_{mn} = \frac{E_n - E_m}{h} = \frac{\mu e_0^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} c \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

$$(1-16)$$

若令 $R = \dfrac{\mu e_0^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c}$，则上式即为巴尔末公式。由此算出的 $R = 1.097373 \times 10^7 m^{-1}$ 与里德伯常数的实验值十分符合。玻尔理论为常数R提供了理论上的说明。

玻尔理论推出了巴尔末公式，较好地解释了线光谱规律。现对原子光谱的产生再作一说明。由（1-15）知，n

越大，电子离核越远，原子能量越大，原子就越“不稳定”。而$n=1$时能量最小，电子离核最近，原子最稳定，这种状态称为基态。$n>1$的定态，这类状态称为激发态。处于激发态的原子将自发地跃迁到能量较低的激发态或基态，在跃迁过程中将发射一个光子，频率由（1-16）确定。当原子由基态跃迁到激发态时，原子必须吸收一定的能量。

玻尔理论经索末菲等人发展后，不仅能解释氢光谱，且能解释碱金属原子光谱及氢光谱精细结构。并在一定程度上还适用于分子的转动谱和振动谱、原子的x射线谱等。它所提出的关于基态和定态等概念，在原子、分子结构的现代理论中仍然有用。总之，玻尔理论的成就是巨大的。但是，它也存在着严重的缺陷。在实用上，尚不能解释氦原子光谱和碱金属的双线结构；且不能解决非束缚态问题（如散射）。玻尔理论更严重的缺陷还在理论上。它一方面否定了经典理论，即认为处于定态轨道上运动的电子不辐射电磁波，且要遵从某种量子化条件，另一方面却保留了经典力学的轨道概念，并用经典物理的定律来计算电子的稳定轨道。因此它本身就是一个自相矛盾的理论。另外，它未能说明处于定态时为何不发射电磁波。其关键问题在于，经典的轨道概念与量子化概念是不相容的。因为轨道概念意味着，粒子在每一时刻都具有确定的位置和动量，且这两个量在时间进程中都以连续方式变化，其粒子的能量也应连续变化。但玻尔理论将这两个不相容的概念硬性地揉合起来，这是其最根本的缺陷。

看来，从实际上和理论上讲，都要求产生一个崭新的、比旧量子论更完善的理论来描述微观粒子的运动。量子力学就是在这个历史背景下应运而生的。这是物理学史上的一次重大变革。直到1924年德布罗意提出微观粒子的“波粒二象

性”后，才揭开了这场变革的序幕。

§1-4 物质的波粒二象性

德布罗意在爱因斯坦光子理论的启发下提出，实物粒子也应具有波粒二象性。与具有能量E及动量p的粒子相联系的波（称物质波，亦称德布罗意波）有下列关系

$$E = h\nu = \hbar\omega$$
$$\mathbf{p} = \frac{h}{\lambda}\mathbf{n} = \hbar\mathbf{k} \qquad (1-17)$$

式中ν及λ分别为其频率及波长。（1-17）称为德布罗意关系。对静止质量为μ_0以速率v运动的粒子而言，其物质波波长$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\mu v} = \frac{h}{\mu_0 v}\sqrt{1-v^2/c^2}$。当其速$v \ll c$时，则为

$\lambda = \frac{h}{\mu_0 v} = \frac{h}{\sqrt{2\mu_0 E}}$。现举一例，设一电子在电势差为$U$的电场中被加速后，能量可达$E_k = \frac{1}{2}\mu_0 v^2 = e_0 U$，故其物质波波长为

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\mu_0 E}} = \frac{h}{\sqrt{2e_0\mu_0 U}} = \sqrt{\frac{1.50}{U}}\ \text{nm} \qquad (1-18)$$

若用150V的电势差加速电子，则其物质波波长为0.1 nm = 1 Å，此与x射线波长同数量级。

德布罗意波的概念，很快就得到实验证实。1927年戴维森和盖末将被电势差U加速后的电子束投射到单晶体上，反射后产生了与x射线一样的衍射现象。由实验所得的波长数

值与由（1-18）式算出的数值相符。1928年汤姆孙用快速电子束穿过金属箔得到了衍射图样（图1-2）；用慢速电子束亦可得此图样。这些实验都证实了物质波的存在。

前面已讲过，光具有波粒二象性，而现在又认识到电子等实物粒子也具有波粒二象性。由此可作出一个结论：自然界的一切粒子，不管其静止质量是否为零，都具有"波粒"二象性。

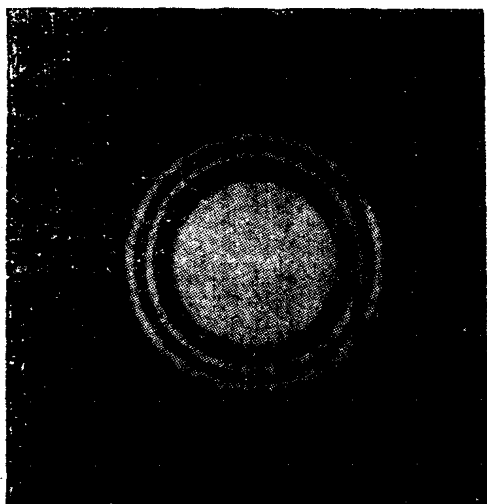


图1-2

小　　结

本章的主要内容为：

一、经典物理学所遇到的几个困难

1．黑体辐射问题；2．光电效应问题；3．原子线光谱规律的解释及原子结构问题。

二、旧量子论的主要内容

1．普朗克的量子假说；2、爱因斯坦的光子假说，光的“波粒”二象性及其关系式$E=h\nu$、$p=\hbar k$；3．玻尔理论的要点：（1）“定态”概念，（2）跃迁概念，（3）量子化条件：$\oint p\mathrm{d}q=nh$，（$n=1, 2, 3, \cdots$）；玻尔理论的成就及缺陷。

三、德布罗意假说及物质的“波粒”二象性，$E=h\nu$、$p=\hbar k$及波长公式$\lambda = h/p = h\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}\Big/\mu_0 v$ 。

习　题

1－1　求证：（1）当波长较短（频率较高）、温度较低时，普朗克公式简化为维恩公式；（2）当波长较长（频率较低）、温度较高时，普朗克公式简化为瑞利－金斯公式。

1－2　单位时间内太阳辐射到地球上每单位面积的能量为$1324\mathrm{J\cdot m^{-2}\cdot s^{-1}}$，假设太阳平均辐射波长是55000nm，问这相当于多少光子？

1－3　一个质点弹性系统，质量$m=1.0\mathrm{kg}$，弹性系数$k=20\mathrm{N\cdot m^{-1}}$。这系统的振幅为0.01m。若此系统遵从普朗克量子化条件，问量子数n为何？若n变为$n+1$，则能量改变的百分比有多大？

1－4　试导出体积为V的空腔黑体的频率在ν到$\nu+\mathrm{d}\nu$间的振动方式数？

1－5　康普顿实验得到，当x光被轻元素中的电子散射后，其波长要发生改变，令λ为x光原来的波长、λ'为散射后的波长。试用光子假说推出其波长改变量与散射角的关系为

$$\Delta\lambda=\lambda'-\lambda=\frac{4\pi\hbar}{\mu c}\sin^2\frac{\theta}{2}$$

式中μ为电子质量，θ为散射光子动量与入射方向的夹角（散射角）。

1-6 根据相对论、能量守恒定律及动量守恒定律，讨论光子与自由电子之间的碰撞：

（1）证明处于静止的自由电子是不能吸收光子的；（2）证明处于运动状态的自由电子也是不能吸收光子的。

1-7 用玻尔理论计算氢原子中的电子在第一至第四轨道上运动的速度及这些轨道的半径。

1-8 利用玻尔-索莫菲量子化条件，求在均匀磁场中作圆周运动的电子轨道的可能半径。

1-9 假定由同种原子构成的固体中，各个原子独立地以角频率ω作振动。且如普朗克假说所述，这些振子的能量只取$n\hbar\omega$的值，其中$n=0，1，2，\cdots$。求此固体的摩尔比热$c_V=\frac{\partial\overline{E}}{\partial T}$，并讨论当温度$T\to 0$ K时的情况。

1-10 写出实物粒子的德布罗意波长与粒子动能K和静止质量μ_0的关系；并证明$K\ll\mu_0c^2$时，$\lambda\approx h/\sqrt{2\mu_0K}$；$K\gg\mu_0c^2$时，$\lambda\approx hc/K$。

1-11 计算动能$K=0.01$ MeV的电子之德布罗意波长。

1-12 电子与光子的波长为20nm，试算出其相应的动量与能量。

1-13 讨论受热氦原子束为简单立方晶格（其晶格常数d≈20nm）所衍射的情况。问在什么温度下氦原子的衍

射才是明显的？

1-14 试证明在椭圆轨道情况下，德布罗意波长在电子轨道上波长的数目等于整数。

第二章 薛定谔方程

本章首先介绍，描写粒子的波粒二象性的波函数Ψ及其统计解释。随之引入反映微观体系状态变化规律的微分方程——薛定谔方程（含时的及定态的）。最后讨论了几率流密度问题及波函数的标准条件。

§2-1 波函数的几率解释及归一化

在经典力学中，一个质点的运动，原则上说，只需用空间坐标r随时间变化的函数关系r（t）来描述即可。而对于具有"波粒"二象性的微观粒子来说，其波动性显然就不能用上述方法来描述，必须引入一个新的函数来描述，这就是波函数Ψ（r，t）。为对它有一初步的认识，我们先考察一下描写自由粒子的波函数。

一、自由粒子的波函数

自由粒子不受外力的作用，故其能量E和动量p均为恒量。由德布罗意关系$E=h\nu=\hbar\omega$、$\mathbf{p}=\hbar\mathbf{k}$知，它的频率$\nu$和波矢k亦应为恒量，这对应于一个平面波。而一个沿$x$方向传播的平面波可以表示为

$$A\cos(kx-\omega t)\text{或}A\sin(kx-\omega t) \qquad (2-1)$$

写成复数形式为：$Ae^{i(kx-\omega t)}$。其中，$K=2\pi/\lambda$，$\omega=2\pi\nu$。由

德布罗意关系，即可将描写自由粒子波动性的平面物质波表为

$$\Psi = Ae^{i(kx-\omega t)} = Ae^{-\frac{i}{\hbar}(Et-px)} \quad (2-2)$$

如传播方向与 x 轴不一致，则其动量$\mathbf{p}$的 y、z 分量p_y、p_z就不一定为零，此自由粒子的平面物质波就可更一般地表示为

$$\Psi = Ae^{-\frac{i}{\hbar}(Et-p_x x-p_y y-p_z z)}$$

$$= Ae^{-\frac{i}{\hbar}(Et-\mathbf{p}\cdot\mathbf{r})} \quad (2-2')$$

（2-2′）描写了动量为$\mathbf{p}$、能量为 E 的自由粒子的波动性。我们就把它作为描写自由粒子波粒二象性的波函数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$。

如粒子在一力场中运动，粒子受到力的作用，它就不是自由粒子了，其动量和能量不再是恒量（或不同时是恒量），此粒子的波动性就不能用平面波来描写，而必须用更复杂的波来描写。在一般情况下，我们用函数$\Psi(\mathbf{r}, t)$来描写粒子的波粒二象性，并称$\Psi(\mathbf{r}, t)$为波函数。描写自由粒子的波函数（2-2′）只是波函数的一个具体例子。对处于不同情况下运动的微观粒子，其波函数$\Psi(\mathbf{r}, t)$的具体形式是不一样的。

二、波函数的统计解释

引进波函数Ψ后，人们自然要问它的具体含义为何？究竟应如何理解粒子的波动性及微粒性间的关系？关于这些问题，历史上曾有一些误解。我们认为只有消除这些误解后，才能建立起正确的概念（几率波概念）。

其误解之一是，认为波是由它所描写的粒子所组成（类似空气振动出现的纵波）。照此看法，则电子束的衍射实验现象就应是组成波的电子之间的相互作用（干涉）的结果。这样，衍射图样就应与入射电子束的强度有关。但这与事实不符。实验指出，照片所显示的衍射图样和入射电子束的强度无关，即与单位体积中的电子数无关。如降低入射电子束的强度，而只需延长实验时间，就同样可得出相同衍射图样。即使把电子束强度减小到电子一个一个地通过金属箔而衍射，则经足够长的时间后，仍能得到同样的衍射图样。这说明衍射图样根本不是由电子间的相互作用形成的，其相应的物质波也不是大量粒子所组成的，而是单个电子本身就具有波动性。如每个电子只有粒子性而无波动性，则当电子一个一个地通过金属箔时，在照片上就不会出现衍射图样。此误解的根源在于夸大了粒子性的一面。另一误解是认为粒子是由波组成的，即认为一个电子就是一个经典意义下的波。按此观点，则当一个电子通过晶体后就会出现衍射图样，而实验事实并非如此，其显示出来的仍是一个点而不是整个衍射图样。另外，按此观点，当一个电子打到晶体表面后，则组成电子的这个波就将发生衍射。其衍射波将沿不同方向传播开去，这样，在空间不同的方向将观测到一个电子的一部分。但这也与事实不符，因为实验上测得的总是整个电子，而从未测得一个电子的一部分。电子始终是具有一定质量及电荷的定域粒子，因此将电子看成是由波组成的观点也是错误的。这种误解的根源是夸大了波动性的一面。

对物质粒子的波粒二象性及其波函数的正确解释，是玻恩首先提出来的。他认为德布罗意波，并不象经典波那样代表什么实在的物理量的波动，它只不过是刻画粒子在空间的

几率分布的几率波。为说明这个几率波的含义，再考察一下电子衍射实验。

当入射电子束的强度很大（即单位时间投射到晶体表面上的电子数很多）时，则同时有不少的电子投射到晶体表面，在照像底片上很快就出现了衍射图样。而如果电子束的强度极低，即电子是一个一个地射向金属箔，这时照片上就出现一个一个的亮点，显示了电子的微粒性。这些点子在照片上的位置并不都重合在一起，开始时，它们是杂乱无章地散布着，毫无规律性。随着时间的延长，照片上的亮点数目增多，有些地方点子较密，有些地方则几乎没有亮点，最后在照片上形成了衍射图样（与x光衍射图样相似），显示出电子的波动性。此实验所揭示出的粒子波动性，显然是大量粒子（电子）在同一实验中的统计结果。为弄清这个统计意义，再作如下说明：在电子衍射实验中，尽管我们不能确定每个参与衍射的电子一定会到达照片上的什么地方，故当到达照片上的电子数目极少时，照片上呈现的似乎是一些无规则的点；但当大量电子到达照片上后即成衍射图样，在衍射极大处（亮处），波的强度较大，电子投射到这些地方的几率显然就要大些；而在衍射极小处，波的强度很小或等于零，即电子投射到这里的几率很小或等于零。这就是说粒子的波动性是以统计几率规律表现出来的，粒子的德布罗意波也必须理解为这种统计意义下的几率波。玻恩就是基于上述分析，对描述粒子波动性的波函数提出了统计（几率）解释。如用波函数$\Psi(r, t)$表示粒子的德布罗意波的振幅，而以$|\Psi(r, t)|^2=\Psi^*(r, t)\Psi(r, t)$表其波的强度（其$\Psi^*$为$\Psi$的复共轭）。这样玻恩对波函数$\Psi$的统计解释即可表述为：波函数于$t$时刻在空间中某点的强度$|\Psi(r, t)|^2$与该时

刻在此点找到粒子的几率成正比。其确切的数学表述为：$|\Psi(\mathbf{r},t)|^2 dxdydz$正比于$t$时刻粒子出现在该点$\mathbf{r}$附近体元$dxdydz$内的几率$dW(\mathbf{r},t)$，表为等式，即

$$\begin{aligned} dW(\mathbf{r},t) &= C|\Psi(\mathbf{r},t)|^2 dxdydz \\ &= C|\Psi(\mathbf{r},t)|^2 d\tau \end{aligned} \qquad (2-3)$$

式中C为比例常数。玻恩提出的波函数的这一几率解释，已为普遍承认，并将之作为量子力学的一个基本原理。

二、波函数的归一化

由上述玻恩统计解释的（2-3）式，即可得到，t时刻在空间$\mathbf{r}$处单位体积内发现粒子的几率（又称几率密度）$w(\mathbf{r},t)$为

$$w(\mathbf{r},t)=\frac{dW(\mathbf{r},t)}{d\tau}=C|\Psi(\mathbf{r},t)|^2$$

进而可得在t时刻粒子出现在空间某一体积V内的几率$W(t)$，为

$$W(t)=\int_V dW(t)=\int_V w(\mathbf{r},t)d\tau=\int_V C|\Psi(\mathbf{r},t)|^2 d\tau$$

这样，如果知道描述微观粒子的波函数Ψ的具体形式，那么我们就可得到在任意时刻t粒子在空间各处的几率分布。应当指出，空间各处的几率分布指的是，粒子出现在空间各点的可能性的相对大小，因此重要的是空间各点几率密度的相对比值。这就是说，波函数Ψ与波函数$A\Psi$（A为任意常数）所描述的是同一几率分布。这是很显然的，因为用Ψ来描述时，空间某点$\mathbf{r}_1$的几率密度为$|\Psi(\mathbf{r}_1,t|^2$，而当用$A\Psi$来描述时，其几率密度为$|A|^2|\Psi|(\mathbf{r}_1,t)|^2$，虽然增加$|A|^2$倍，但空间其他各点的几率密度均增加了$|A|^2$倍；也就是说，在波函数为$\Psi$与为$A\Psi$的情况下，$\mathbf{r}_1$这点的几率密

度与空间任意点r的几率密度的比值是完全相同的，即

$$\frac{|\Psi(\mathbf{r}_1,t)|^2}{|\Psi(\mathbf{r},t)|^2}=\frac{|A\Psi(\mathbf{r}_1,t)|^2}{|A\Psi(\mathbf{r},t)|^2}$$

因此我们说，Ψ和$A\Psi$描写的是同一个波动状态，即描述的是同一个几率波，因为它们反映的是同一个统计几率分布。这是几率波与经典波的一个重要的区别。譬如将一经典波的振幅增加一倍，则其相应的波的能量就将为原来的四倍，这就不是原来的状态，而是另一波动状态了。

现在再来看看波函数的归一化问题。

如果我们把（2－4）的体积V扩展到整个空间，在非相对论情况下，由于粒子一定要出现在空间某处，所以其总几率必为1，即

$$\int_{\infty} C|\Psi(\mathbf{r},t)|^2 d\tau=1 \qquad (2-4)$$

由此式我们可得比例常数C

$$C=\frac{1}{\int_{\infty}|\Psi(\mathbf{r},t)|^2 d\tau} \qquad (2-5)$$

如令$\Phi(\mathbf{r},t)=\sqrt{C}\Psi(\mathbf{r},t)$，并将之代入（2－6）式，即得

$$\int_{\infty}|\Phi(\mathbf{r},t)|^2 d\tau=1 \qquad (2-6)$$

我们将（2－4）和（2－6）式称为归一化条件，把满足（2－6）式的波函数称为归一化波函数。而将（2－5）式定出的$\sqrt{C}$称为归一化因子。由上述的分析知，波函数Ψ和$\sqrt{C}\Psi$描述的是同一个几率波（即同一个几率分布）。但用归一化波函数常使描述简洁方便，故在量子力学中常采用。

关于归一化问题，还须指出两点。其一是，归一化的波函数也不只有一个函数形式，还存在一个模为1的不确定的因子$e^{i\alpha}$（其α为实数），即如Ψ已归一化，则$e^{i\alpha}\Psi$也是归一化的，但这并不影响任何实际的物理结果。其二是，并非所有的波函数都能按上述方式归一化，如自由粒子的波函数就不按上述方式归一化，而且归一化为δ函数（§5-6及附录三）。上式归一化方式，要求波函数模的平方$|\Psi|^2$在整个空间是可积分的；即要求$\int_{\infty}|\Psi|^2 d\tau$等于有限值。

§2-2 薛定谔方程

一、薛定谔方程的引入

上节我们对描写微观粒子状态的波函数进行了阐述。尚须进一步了解它所遵循的变化规律，从而求得在各种具体情况下运动的粒子的波函数；即必须引入一个描述微观粒子的运动规律的方程。1926年薛定谔提出了这样的方程，他是在德布罗意物质波的概念的基础上，借鉴力学及波动光学而提出来的。应当指出，他所提出的这个描述粒子波粒二象性的波动方程(亦称薛定谔方程)乃是量子力学的基本方程，是量子力学的一个基本假设，它不是由什么更基本的假说推导出来的。它的正确性，象经典力学的牛顿定律一样，只能靠实践来检验。因此，我们现在也就不必按薛定谔原来引入的方法，而按下述方式引入。我们先讨论描述一个自由粒子运动的平面波所应满足的方程，然后加以补充、推广，而提出普遍的波动方程。

上节已介绍过描写自由粒子的波函数是：$\Psi(\mathbf{r},t)$

$$= Ae^{-\frac{i}{\hbar}(Et-\mathbf{p}\cdot\mathbf{r})}$$ 由此可得

$$\frac{\partial}{\partial t}\Psi = \left(-\frac{i}{\hbar}E\right)Ae^{-\frac{i}{\hbar}(Et-\mathbf{p}\cdot\mathbf{r})}$$

$$= -\frac{i}{\hbar}E\Psi \qquad (2-7)$$

再对$\Psi(\mathbf{r}, t)$求坐标变量的二阶偏微商

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} = A\frac{\partial^2}{\partial x^2}e^{-\frac{i}{\hbar}(Et-p_x x-p_y y-p_z z)}$$

$$= \frac{-p_x^2}{\hbar^2}\Psi \qquad (2-8)$$

同理可得

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} = \frac{-p_y^2}{\hbar}\Psi, \quad \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2} = \frac{-p_z^2}{\hbar^2}\Psi \qquad (2-8')$$

由（2-8）及（2-8′）式可得

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2} = -\frac{\left(p_x^2+p_y^2+p_z^2\right)}{\hbar^2}\Psi$$

$$= -\frac{p^2}{\hbar^2}\Psi \qquad (2-9)$$

令$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$，$\nabla$称为拉普拉斯算符，则上式可写为

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\Psi+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\Psi=\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\Psi$$

$$=\nabla^2\Psi=-\frac{p^2}{\hbar^2}\Psi \quad (2-9')$$

利用自由粒子的能量和动量的关系（非相对论的）：$E=p^2/2\mu$，式中μ是粒子的质量。这样（2－9′）式可写为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi=E\Psi \quad (2-10)$$

比较（2－7）和（2－10）两式，不难得到

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi \quad (2-11)$$

这就是描写自由粒子的波函数所应满足的波动方程。

现在再考虑建立在力场中运动的粒子的波动方程。为此先分析一下，在引入（2-15）式的过程中的（2－7）和（2－9′）。我们可将此二式写为

$$E\Psi=\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right)\Psi \text{及} (\mathbf{p}\cdot\mathbf{p})\Psi=[(-i\hbar\nabla)\cdot(-i\hbar\nabla)]\Psi \quad (2-12)$$

式中∇是一个算符，其为$\nabla=\mathbf{i}\frac{\partial}{\partial x}+\mathbf{j}\frac{\partial}{\partial y}+\mathbf{k}\frac{\partial}{\partial z}$。由（2－12）式，可看出粒子的能量$E$和动量$\mathbf{p}$各与作用在波函数上的算符$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right)$和$(-i\hbar\nabla)$相当，即

$$E\rightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t},\quad \mathbf{p}\rightarrow -i\hbar\nabla \quad (2-13)$$

并可认为自由粒子的波动方程（2－10），是通过这两个算

符作用到波函数上并用E和p^2的关系而得到的。现在再借助对应关系（2-13），来建立在力场中运动的粒子的波函数所应满足的波动方程。设粒子在力场中的势能为$U(\mathbf{r},t)$，则粒子的总能为：$E=p^2/2\mu+U$。由对应关系（2-13），得

$$\left(E-\frac{1}{2\mu}p^2\right)\Psi=i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}-\frac{1}{2\mu}(-i\hbar\nabla)^2\Psi$$

$$=i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}+\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi=U\Psi \tag{2-14}$$

即得

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi+U\Psi \tag{2-15}$$

（2-15）式就是著名的薛定谔波动方程，亦称含时间的薛定谔方程，简称薛动谔方程。它是描写微观粒子运动的普遍规律的方程（非相对论的），它在量子力学中的地位相当于经典力学中的牛顿第二定律。如给出了微观粒子所处力场的势U的具体形式，只要我们知道了微观粒子的初始状态$\Psi(\mathbf{r},0)$，那么从原则上讲就可通过求解其薛定谔方程，而求出任意时刻t的状态波函数$\Psi(\mathbf{r},t)$。关于此点，我们将在三、四章中介绍。

二、定态薛定谔方程

在一些实际问题中，粒子所处的力场U不随时间变化，势能U不显含时间t，即可表为$U(\mathbf{r})$。此时，方程（2-15）可用分离变量法求其特解，令特解为$\Psi(\mathbf{r},t)=\psi(\mathbf{r})f(t)$，并将代入方程（2-15），经分离变量后，可得

$$\frac{i\hbar}{f(t)}\frac{df(t)}{dt}=\frac{1}{\psi(\mathbf{r})}\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r}) \tag{2-16}$$

上式左端只与 t 有关，而右端只与$\mathbf{r}$有关，这只有两边等于一与 t 、$\mathbf{r}$均无关的常量E时，等式才能成立，这样即可得

$$\frac{i\hbar}{f(t)}\frac{df(t)}{dt}=E \tag{2-17}$$

$$\frac{1}{\psi(\mathbf{r})}\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r})=E$$

由前一式，得$\frac{d}{dt}\ln f(t)=iE/\hbar$，进而可得

$$f(t)\sim e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \tag{2-18}$$

即可将特解表为

$$\Psi(\mathbf{r},t)=\Psi(\mathbf{r})e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \tag{2-19}$$

其中$\psi(\mathbf{r})$满足方程

$$\left[-\frac{\hbar}{2\mu}\nabla^2+U(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r})=E\psi(\mathbf{r}) \tag{2-20}$$

（2-20）式称为不含时的薛定谔方程。常令

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(\mathbf{r}) \tag{2-21}$$

$\hat{H}$称为粒子的哈密顿算符（符号"∧"表算符，关于算符在第五章将要较详细地介绍）。这样，不含时的薛定谔方程就

可简单表示为

$$\hat{H}\psi = E\psi \qquad (2-22)$$

而含时的薛定谔方程也可简单表示为

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = \hat{H}\Psi \qquad (2-23)$$

由（2-20）式可知，力场U如与时间无关，则与波函数$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})e^{-iEt/\hbar}$相应的几率密度：$|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |\psi(\mathbf{r})|^2$就与时间无关，因此就把这种波函数所描写的状态称为定态；亦将不含时的薛定谔方程（2-20）称为定态薛定谔方程。

三、波函数的标准条件

至此，我们尚未说明什么样的函数才能作为描写粒子状态的波函数，波函数应满足什么条件。我们说，按照波函数的统计解释，函数应该是单值和有限的，因为在t时刻于任意点$\mathbf{r}$处发现粒子的几率必须是一个确定的有限值；波函数为有限值也是归一化的要求。另外，波函数$\Psi(\mathbf{r}, t)$必须满足薛定谔方程，而这个方程是一个对空间坐标的二阶偏微分方程，要使Ψ对坐标的二阶微商存在，波函数Ψ本身必须是有限和连续的，并且Ψ对坐标的一阶微商也必须是连续的。综上所述，波函数Ψ应在变量（$\mathbf{r}$，t）变化的全部范围内满足三个条件：单值、有界和连续。此三个条件称为波函数的标准条件。在不同的具体情况下，它还必须满足各种相应的边界条件和归一化条件。

§2-3 几率流密度及粒子数守恒

谔定谔方程（2-15）描述了波函数随时间变化的规

律。现在我们再来讨论粒子出现在一定空间区域内的几率随时间变化的规律。令描述粒子状态的波函数为$\Psi(\mathbf{r}, t)$，则其几率密度w为

$$w(\mathbf{r},t)=\Psi^*(\mathbf{r},t)\Psi(\mathbf{r},t)$$

其随时间的变化率为

$$\frac{\partial w(\mathbf{r},t)}{\partial t}=\Psi^*\frac{\partial \Psi}{\partial t}+\left(\frac{\partial \Psi^*}{\partial t}\right)\Psi \qquad (2-24)$$

由薛定谔方程（2-15）及（2-15）的复共轭方程（注意势能是实数，即$U=U^*$），即可得

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t}=\frac{i\hbar}{2\mu}\nabla^2\Psi+\frac{1}{i\hbar}U\Psi$$

$$\frac{\partial \Psi^*}{\partial t}=-\frac{i\hbar}{2\mu}\nabla^2\Psi^*-\frac{1}{i\hbar}U\Psi^*$$

将此二式代入（2-24）式，即得

$$\frac{\partial w(\mathbf{r},t)}{\partial t}=\frac{i\hbar}{2\mu}(\Psi^*\nabla^2\Psi-\Psi\nabla^2\Psi^*)$$

$$=\frac{i\hbar}{2\mu}\nabla\cdot(\Psi^*\nabla\Psi-\Psi\nabla\Psi^*) \qquad (2-25)$$

如令

$$\mathbf{j}=-\frac{i\hbar}{2\mu}(\Psi^*\nabla\Psi-\Psi\nabla\Psi^*) \qquad (2-26)$$

则（2-25）式可写为

$$\frac{\partial w}{\partial t}+\nabla\cdot\mathbf{j}=0 \qquad (2-27)$$

我们称$\mathbf{j}$为几率流密度矢量，（2-27）式具有流体力学的连

续性方程的形式，表示所描述的几率守恒。为了进一步说明j及方程（2-27）的意义。将（2-27）式对空间中任意体积V求积分，并应用高等数学中的高斯定理，即可得

$$\frac{d}{dt}\int_V w\,d\tau = -\int_V \nabla\cdot \mathbf{j}\,d\tau = -\oint_S \mathbf{j}\cdot d\mathbf{S}$$

$$= -\oint_S j_n dS \qquad (2-28)$$

式中ds的方向取曲面外法线方向，其面积分是对包围体积V的封闭面而进行的。上式左边表示单位时间内体积V中几率的增加量，而其右边则表示单位时间从外边通过封闭面S而流入（注意负号！）体积V内的几率。其j具有几率流密度矢量的意义，即它在S面上的法向分量表示单位时间内流过S面上单位面积的几率。试举一例以说明j的意义。设有一具有确定动量p的粒子束，其波函数均为

$$\Psi(\mathbf{r},t) = Ae^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r} - Et)} \qquad (2-29)$$

A为一常数，则由（2-26）式可得

$$\mathbf{j} = w\frac{\mathbf{p}}{\mu} = w\mathbf{v} \qquad (2-30)$$

式中v为粒子速度，w为其几率密度。（2-30）式中的j显然表示该粒子束的几率流密度。如将（2-30）式代入（2-28）式，则式之右端即为

$$-\oint_S \mathbf{j}\cdot d\mathbf{s} = -\oint_S m\mathbf{v}\cdot d\mathbf{s}$$

显然就表示流入闭合曲面S内的几率。

如将（2-29）式中的A换为$\rho^{1/2}$，ρ为粒子数密度，则

$$w = \left[\rho^{1/2} e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r} - Et)} \right] \left[\rho^{1/2} e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r} - Et)} \right]^*$$

$$= \left[\rho^{1/2} e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r} - Et)} \right] \left[\rho^{1/2} e^{\frac{-i}{\hbar}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r} - Et)} \right]$$

$$= \rho$$

此时w就换为粒子数密度ρ了，则其$\mathbf{j}$就表示粒子流密度，其为$\mathbf{j} = w\dfrac{\mathbf{p}}{\mu} = \rho\mathbf{v}$。如果在$\rho$前乘上一个粒子的质量$\mu$，并以$\rho_\mu = \mu\rho$表示质量密度；如在$\rho$前乘上一个粒子的电量$q$，则此$\rho_q = q\rho$就表示电密度，而其相应的$\mathbf{j}_\mu = \mu\mathbf{j}$就表示质量流密度矢量，$\mathbf{j}_q = q\mathbf{j}$就表示电流密度矢量。用$\rho_\mu$、$\rho_q$代替$w$，而用$\mathbf{j}_\mu$、$\mathbf{j}_q$代替$\mathbf{j}$，我们不难得到与(2-27)式相应的连续性方程

$$\frac{\partial \rho_\mu}{\partial t} + \nabla\cdot\mathbf{j}_\mu = 0 \tag{2-31}$$

表示质量守恒；

$$\frac{\partial \rho_q}{\partial t} + \nabla\cdot\mathbf{j}_q = 0 \tag{2-32}$$

表示电荷守恒。

从上述讨论可以看出，如波函数Ψ描述的是许多粒子的状态，则$w = \Psi^*\Psi$即可表示粒子密度，在此情况下(2-28)式即表示粒子数守恒。当然，在Ψ只描述一个粒子的状态时，$\Psi^*\Psi$就只有几率的意义。如将表述几率守恒（或粒子数守恒）的积分式(2-28)中的积分区域V扩展到整个空间，则还可看出另外的意义。此时$V\to\infty$，而(2-28)右端的面积分必将为零，由于粒子只存在于有限空间，故可假定无限远处的Ψ为零。这样即得

$$\frac{d}{dt}\int_{\infty}\Psi^*\Psi d\tau = 0 \qquad (2-33)$$

即粒子出现在全空间的总几率（或粒子数）不随时间变化，即几率（或粒子数）守恒。由上式还可得$\int_{\infty}\Psi^*\Psi d\tau$ = 常数，此表示波函数的归一化与时间无关，即在初始时刻如波函数已归一化了，则在以后任何时刻都是归一化的。

几率（或粒子数）守恒是薛定谔方程的一个推论，而薛定谔方程是非相对论的，此即表示，在非相对论情况下粒子的几率（或粒子数）是守恒的，即粒子不会有产生或湮灭的现象。

小 结

本章主要阐述了以下内容：

一、波函数的几率解释

1．由于微观粒子具有波粒二象性，故不能用经典力学的方法来描述其运动状态。微观粒子的运动状态必须用波函数Ψ来描写。

2．粒子的波动性按玻恩的解释，乃是统计几率性的反映。描写粒子状态的波函数Ψ就反映了这个统计几率性，即：$|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\tau$与$t$时刻在空间$\mathbf{r}$处附近的体元$d\tau$内发现粒子的几率成正比。按此解释，$\Psi$与$C\Psi$描述了粒子的同一几率分布（即同一状态）。

3．波函数的归一化条件：$\int_{\infty}|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\tau = 1$。对于归一化的$\Psi$来说，其$|\Psi|^2$表几率密度。

二、描述微观粒子运动规律的方程——薛定谔方程：$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\left(\hbar^2/2\mu\right)\nabla^2\Psi + U\Psi$。引入哈密顿算符$\hat{H}$

$=(-\hbar^2/2\mu)\nabla^2+U$后，此方程可简单表示为 $i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\hat{H}\Psi$。

当U不显含时间t时，其$\Psi(\mathbf{r},t)=\psi(\mathbf{r})e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$，此$\psi(\mathbf{r})$满足定态薛定谔方程：$\hat{H}\psi(\mathbf{r})=E\psi(\mathbf{r})$。

波函数的标准条件为单值、有界、连续。

三、由薛定谔方程可以推得，粒子的几率密度$w=\Psi^*\Psi$与几率流密度矢量$\mathbf{j}$应满足方程：$\frac{\partial w}{\partial t}+\nabla\cdot\mathbf{j}=0$。此方程表示几率守恒。

习　题

2-1 设粒子的波函数为$\psi(x,y,z)$，求在$(x,x+dx)$范围内发现粒子的几率。

2-2 设在球极坐标系中粒子的波函数可表为：$\psi(r,\theta,\varphi)$。试表出在球壳$(r,r+dr)$中找到粒子的几率。

2-3 设作一维运动的粒子的波函数可表为：

$$\psi(x)=\begin{cases}Ax(a-x), & 0<x<a;\\ 0, & x<0,\ x>a。\end{cases}$$

试求归一化常数A？粒子在何处的几率最大？

2-4 沿直线运动的粒子的波函数$\psi(x)=\frac{1+ix}{1+ix^2}$。

(1)试将ψ归一化。(2)画出几率分布曲线。(3)在何处最易发现粒子，而该处的几率密度为何？

2-5 作一维运动的粒子处在

$$\Psi(x,t)=\begin{cases} Axe^{-\lambda x}\cdot e^{-it/2} & (x\geqslant 0)\\ 0 & (x\leqslant 0)\end{cases}$$

的状态中，其中$\lambda>0$。（1）将此波函数归一化，试说明如其在$t=0$时刻归一化了，那么在以后的任何时刻都是归一化的。（2）粒子的几率分布函数为何？

○ **2-6** 如在势能$U(\mathbf{r})$上加一常数，则其薛定谔方程的定态解将如何变化？试说明此变化后为何不能观察到（选择无穷远处的U为零）。

○ **2-7** 一系统由两粒子所组成，以致其定态波函数$\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$是每个粒子坐标的函数。其几率解释为何？写出其含时薛定谔方程。

√**2-8** 指出下列的Ψ所描写的状态是否为定态：

(1) $\Psi(x,t)=u(x)e^{(ix-iEt)}+v(x)e^{(-ix-iEt)}$；

(2) $\Psi(x,t)=u(x)(e^{-iE_1t}+e^{-iE_2t})$，$(E_1\neq E_2)$；

(3) $\Psi(x,t)=u(x)(e^{-iEt}-e^{iEt})$。

2-9 设$\Psi_1(\mathbf{r},t)$和$\Psi_2(\mathbf{r},t)$是薛定谔方程

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi+U(\mathbf{r})\Psi$$

的两个解。证明$\int_\infty\Psi_1^*\Psi_2 d\tau$与时间无关。

√ **2-10** 设一维粒子的波函数为e^{ikx}，粒子质量为μ，试求其几率流密度。

√ **2-11** 设有大量作三维运动的电子，其波函数为$\frac{1}{r}e^{\pm ikr}$，求电流密度。

2-12 证明从单粒子的薛定谔方程得出的粒子速度场是非旋的，即求证$\nabla \times \mathbf{v} = 0$，其中速度$\mathbf{v} = \mathbf{j}/\rho$，$\rho = \Psi^* \Psi$，$\mathbf{j}$是几率流密度矢量。

第三章　一维定态问题及实例

上章我们阐述了波函数的物理意义，并引入了薛定谔方程。但要进一步了解微观粒子在具体情况下的性质，就需要解出其相应的薛定谔方程，一般说来这是较困难的。本章讨论最简单的一类问题，即一维定态问题。通过对一维问题的处理，使我们能了解微观粒子的一些量子性质，并能对薛定谔方程的应用及求解过程有一初步的认识。本章还将介绍一维定态问题在固体物理中的一些实例。现先概述一下一维运动的情况。

设一质量为μ的粒子，沿x轴运动，其所处势场不随时间变化，故势能表为$V(x)$。此粒子的状态波函数$\Psi(x, t) = \psi(x) e^{-iEt/\hbar}$，其$\psi(x)$满足一维定态薛定谔方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi(x) = E\psi(x) \tag{3-1}$$

下面将据波函数的标准条件及具体问题中的边界条件，对方程(3-1)求解。

§3-1　一维无限深势阱及金属中的自由粒子模型

一质量为μ的粒子在下述势场$U(x)$中运动，

$$U(x)=0,\quad 0<x<a\quad（阱内）$$
$$U(x)=\infty,\quad x<0,\quad x>a\quad（阱外）$$

此势场如图3-1所示，其形似阱，故称势阱。阱外其势为无限大，粒子就根本不能在阱外运动，即在阱外波函数$\psi(x)=0$；粒子被束缚在阱内。这个"无限深"势阱可以近似描写金属中自由电子所处的势场。众所周知，金属中的原子（离子）是规则地排布的，其内的价电子就在这周期性排布结构中运动。金属晶格上的离子所形成的势场U必随位置而周期变化，仅在金属表面处其势能急剧增高，阻碍价电子脱出金属。金属的价电子在这种周期势场中运动的情况将在第三篇讨论。现考虑一简化模型，即认为价电子不受晶格上离子的作用，而能在金属内自由运动，故称自由电子。在不计及电子相互碰撞并仅考虑一维的情况下，如取金属两表面的位置为0及a，在两表面处的势能甚高，电子极难脱出金属。这样，即可认为金属中之自由电子是在上述无限深势阱中运动的。金属自由电子模型虽很粗略，但对金属的导电性、导热性及顺磁性等问题的解释上仍很有效。

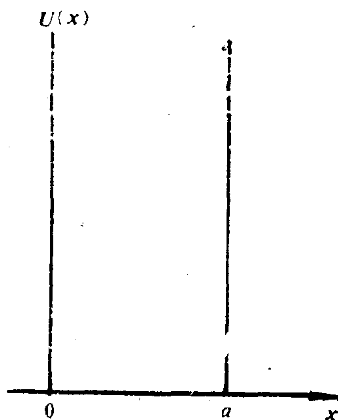


图3-1

现按下述步骤讨论粒子在此势阱中的运动。

首先写出势阱内的定态薛定谔方程。由于阱内的$U(x)=0$，故定态薛定谔方程写为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\psi}{dx^2}=E\psi \qquad (3-2)$$

令 $k=\sqrt{2\mu E}/\hbar$，则常微分方程（3-2）的解可表为

$$\psi=A\sin kx+B\cos kx \qquad (3-3)$$

A、B 是待定常数。

再据波函数的标准条件及归一化条件，而定出通解(3-3)式中的常数。

上面讲过，在阱外的 $\psi(x)=0$。由于波函数的连续性要求，故在势阱边界上的波函数亦应为零，即 $\psi(0)=\psi(a)=0$。再据(3-3)，即得

$$\psi(0)=B\cos 0=B=0 \qquad (3-4)$$

$$\psi(a)=A\sin ka+B\cos ka=0 \qquad (3-5)$$

联立上两式，即得

$$B=0,\quad A\sin ka=0 \qquad (3-6)$$

由于 ψ 在阱内不恒为零，故 $A\neq 0$，这样

$$\sin ka=0 \qquad (3-6')$$

由（3-6′）式即可知 k 须满足下式

$$ka=n\pi \quad (n=1,2,3\cdots) \qquad (3-7)$$

（$n=0$ 给出 $\psi\equiv 0$，无意义，故舍去）。

即得粒子的波函数，为

$$\psi(x)=A\sin\frac{n\pi}{a}x \quad (0\leqslant x\leqslant a) \qquad (3-8)$$

$$\psi(x)=0 \quad (x\leqslant 0,\ x\geqslant a) \qquad (3-9)$$

由于 $k=\sqrt{2\mu E}/\hbar$，则从（3-7）式可知，粒子能量 E 不能任意取值，只能取下述分立能值

$$E=E_n=\frac{\pi^2\hbar^2}{2\mu a^2}n^2 \quad (n=1,2,3,\cdots) \qquad (3-10)$$

这就是说，被束缚在势阱内运动的粒子其能量是量子化的。这一结果是求解薛定谔方程而自然得出的，不象旧量子论是靠人为的假设。

（3-8）式中的常数A，由归一化条件得出

$$\int_{-\infty}^{\infty}|\psi|^2\mathrm{d}x=\int_0^a\left|A_n\sin\frac{n\pi}{a}x\right|^2\mathrm{d}x=1$$

可得$|A_n|^2=2/a$，取

$$A_n=\sqrt{\frac{2}{a}}$$

则得归一化的波函数为

$$\psi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}x \quad (n=1,2,3,\cdots) \qquad (3-11)$$

被束缚在势阱中运动的粒子的状态即由此式描述。当取$n=1$时，其状态波函数为$\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{\pi}{a}x$，其相应的能量为$E_1=\pi^2\hbar^2/2\mu a^2$，为最小允许能量，此时之状态称为基态。$n=2$时，其状态波函数为$\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{2\pi}{a}x$，其相应能量为$E_2=4\pi^2\hbar^2/2\mu a^2$，称为第一激发态。$n=k+1$时，其态为第$k$激发态，其能量$E_{k+1}=(k+1)^2\pi^2\hbar^2/2\mu a^2$。

这样，其含时的定态波函数$\Psi_n(x,t)$可表为

$$\Psi_n(x,t)=\sqrt{\frac{2}{a}}\left(\sin\frac{n\pi}{a}x\mathrm{e}\right)^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_nt} \qquad (3-12)$$

由此即得，能量为E_n的粒子在阱内的几率密度为

$$|\Psi_n|^2 = \Psi_n^2 = \frac{2}{a}\sin^2\frac{n\pi}{a}x \qquad (3-13)$$

应指出，在实际问题中不会有无限大势能，如金属表面上的势能虽甚大于内部势能，但仍是有限的（即§ 1-2 中所述的脱出功），故无限深势阱只能作为此类势场的近似模写。下面我们就来讨论，其阱边的势能为有限值的所谓一维有限方势阱问题。

§3-2 一维有限深方势阱

取一维有限深方势阱为

$U(x)=U_0$

$(|x|>a)$

$U(x)=0$

$(|x|<a)$

式中U_0为常量（如图3-2）。

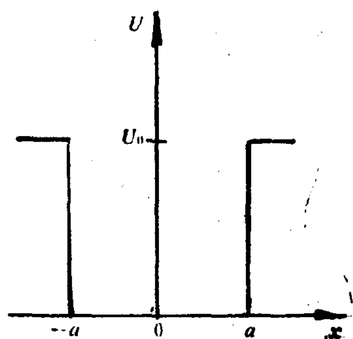


图3-2

先写出各区间的定态薛定谔方程

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{2\mu E}{\hbar^2}\psi=0 \quad (|x|<a) \qquad (3-14)$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}-\frac{2\mu}{\hbar^2}(U_0-E)\psi=0 \quad (|x|>a) \qquad (3-15)$$

现讨论在$E<U_0$情况下方程的解。取

$$k^2=\frac{2\mu E}{\hbar^2},\quad k_1^2=\frac{2\mu}{\hbar^2}(U_0-E) \tag{3-16}$$

则(3-14)的通解为$\psi=B\cos kx+C\sin kx$，(3-15)的通解为$\psi=Ae^{k_1x}+De^{-k_1x}$，当$|x|\to\infty$时，应有$\psi\to 0$，故得

$$\psi=\begin{cases}Ae^{k_1x} & -\infty<x<-a\\ B\cos kx+C\sin kx & |x|<a\\ De^{-k_1x} & a<x<\infty\end{cases} \tag{3-17}$$

其中A、B、C及D待定。

在势阱边界$x=\pm a$处，ψ和$\frac{d\psi}{dx}$应连续，即有

$$\begin{aligned}&B\cos ka-C\sin ka=Ae^{-k_1a}\\&kB\sin ka-kC\cos ka=k_1Ae^{-k_1a}\\&B\cos ka+C\sin ka=De^{-k_1a}\\&-kB\sin ka+kC\cos ka=-kDe^{-k_1a}\end{aligned} \tag{3-18}$$

这是关于A、B、C、D的线性齐次代数方程组，具有非零解的条件为系数行列式为零，将行列式展开并经化简后可得下列条件

$$k\,\mathrm{tg}\,ka=k_1 \tag{3-19}$$

$$k\,\mathrm{ctg}\,ka=-k_1 \tag{3-20}$$

因k及k_1均含E，故上两式就限定了E的取值，E必须满足这两个超越方程中的任意一个，而不能任意取值。用数值计算法或图解法求解两方程可确定能量E。现简述一下图解法确定E的问题。

为简便计，令$\xi=ka$，$\eta=k_1a$，即有

$$\xi^2+\eta^2=\frac{2\mu}{\hbar^2}U_0a^2 \tag{3-21}$$

而（2-19）、（2-20）可改写为

$$\eta=\xi \mathrm{tg}\xi \tag{3-19'}$$

$$\eta=-\xi \mathrm{ctg}\xi \tag{3-20'}$$

以η为纵坐标，ξ为横坐标，因η、ξ均为正数，故上三式的曲线图形限于第一象限。（3-21）的圆与（3-19′）或(3-20′）确的曲线的交点即可式定出允许能值。交点的数目就是允许能值的数目，此取决于圆半径大小，即决定于U_0a^2的大小。当$U_0a^2 < \pi^2\hbar^2/8\mu$ 时，有一个交点，有一个能值E；当$\pi^2\hbar^2/8\mu < U_0a^2 < 4\pi^2\hbar^2/8\mu$时，有两交点，有两能值；当$4\pi^2\hbar^2/8\mu < U_0a^2 < 9\pi^2\hbar^2/8\mu$时有三个交点，共三个能值。可见其能值是分立的。现在再来讨论波函数的情况。

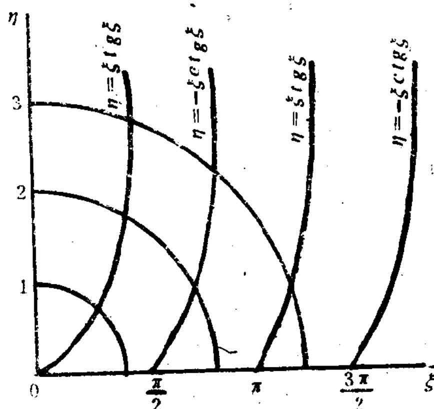


图3-3

当粒子的能量E满足（3-20）时，由方程组（3-18）可得$D=Ce^{k_1a}\sin ka=-A$，$B=0$；其相应的波函数为

$$\psi=\begin{cases} Ae^{k_1x} & -\infty < x < -a \\ -Ae^{-k_1a}\csc ka \sin kx & |x| < a \\ -Ae^{-k_1x} & a < x < \infty \end{cases} \tag{3-22}$$

当粒子的能量E满足（3-19）时，由方程组（3-18）可得$D = Be^{k_1 a}\cos ka = A$，$C = 0$；其相应的波函数为

$$\psi = \begin{cases} Ae^{k_1 x} & -\infty < x < -a \\ Ae^{-k_1 a}\sec ka\cos kx & |x| < a \\ Ae^{-k_1 x} & a < x < \infty \end{cases} \qquad (3-23)$$

在（3-22）和（3-23）中的A由归一化条件确定。从上面的（3-22）及（3-23）可看出，当x换为$-x$时，（3-22）的ψ要变为$-\psi$（即$\psi(-x) = -\psi(x)$），将之称为奇字称波函数；而当x换为$-x$时，（3-23）的ψ不变（即$\psi(-x) = \psi(x)$），将之称为偶字称波函数。

上述讨论均基于$E<U_0$的情况；现对$E>U_0$的情况进行讨论。因$E>U_0$，故令$k_2 = 2\mu\cdot(E-U_0)/\hbar^2 > 0$，则定态薛定谔方程的通解为

$$\psi = \begin{cases} Ae^{ik_2 x} + A'e^{-ik_2 x} & -\infty < x < -a \\ Be^{ikx} + B'e^{-ikx} & |x| < a \\ Ce^{ik_2 x} + C'e^{-ik_2 x} & a < x < \infty \end{cases}$$

（3-24）

如无另外附加假定，（3-24）中包含六个待定常数。而由ψ和$\frac{d\psi}{dx}$在$x = \pm a$处的连续条件及一个归一化条件，因此五个条件实无法完全确定这六个待定常数，这样式中之k及k_2就不受任何限制，这样E就可取大于U_0的任何值。它们构成连续谱。我们在讨论$E<U_0$的情况时知，粒子在$E<U_0$的情况下能量只能取一些分立值。其波函数在$x\to\pm\infty$时很快地趋于零；粒子始终在势场作用范围内运动。我们将粒子的这种运

动状态称为束缚态。而在 $E>U_0$ 时粒子的能量可以连续取值，我们由（3-24）看出其波函数虽然是有界的，但在 $x\to\pm\infty$ 时，ψ 不趋于零，我们称此状态为非束缚态。

§3-3 势垒贯穿及金属电子的冷发射

如一维势场可表为

$$U(x)=U_0 \quad (0<x<a)$$

$$U(x)=0 \quad (x<0,\ x>a)$$

我们称此势为方形势垒（图3-4）。今有能量为 E 的粒子由势垒左方（$x<0$）射向势垒。按经典力学的观点，只有能量 $E>U_0$ 的粒子才能越过势垒而运动到 $x>a$ 的区域；若 $E<U_0$ 的粒子，则不能进入势垒，必在势垒左边缘处（$x=0$）被弹回。但在量子力学中，情况却大不一样。$E<U_0$ 的粒子可能穿过势垒而进入 $x>a$ 的区域；$E>U_0$ 的粒子也会在 $x=0$ 处被势垒弹回去。我们主要讨论 $E<U_0$ 的情况，至于 $E>U_0$ 的情况，从方法上讲与之类似故略提及。为方便计，将一维空间分为三区域，$x<0$ 为Ⅰ区；$0<x<a$ 为Ⅱ区；$x>a$ 为Ⅲ区。先讨论 $E<U_0$ 的情况。

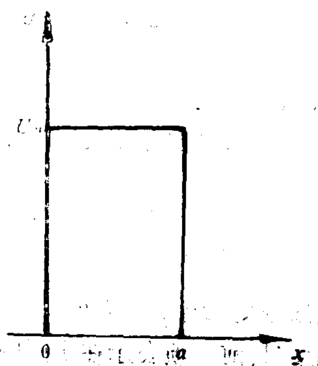


图3-4

Ⅰ区的定态薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\psi}{dx^2}=E\psi$$

令 $k_1^2 = 2\mu E/\hbar^2$，上方程表为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k_1^2\psi = 0 \qquad (3-25)$$

(3-25)的通解为$\psi_{\text{I}} = Ae^{ik_1x} + Re^{-ik_1x}$，乘上时间因子后即得I区之定态波函数为$Ae^{-i\left(\frac{E}{\hbar}t - k_1x\right)} + Re^{-i\left(\frac{E}{\hbar}t + k_1x\right)}$

其前项表从左向右传播的波（入射波），而后一项表从右向左传播的波（在I区即为反射波）。

II区（势垒内）的定态薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\psi}{dx^2} + U_0\psi = E\psi$$

令 $k_2^2 = 2\mu(U_0 - E)/\hbar^2$，上方程表为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - k_2^2\psi = 0 \qquad (3-26)$$

其通解为$\psi_{\text{II}} = Be^{k_2x} + Ce^{-k_2x}$，$k$ 为实数。

III区的定态薛定谔方程与I区相同，为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k_1^2\psi = 0 \qquad (3-25')$$

其通解表为$\psi_{\text{III}} = A'e^{-ik_1x} + Te^{ik_1x}$，乘上时间因子$e^{-iEt/\hbar}$后，其前一项表示在III区内从左到右射向势垒的波。而我们现在只研究在I区从左到右射向势垒的粒子，而不考虑III区从右射向势垒的粒子，故$A' = 0$，即不考虑此入射波。其后一项表示从左向右传播的波，在III区此为透射波。这样，ψ_{III}

$=Te^{ik_1x}$。现据 $\psi(x)$ 及其对 x 的一阶导数 $\psi'(x)$ 在势垒边界处的连续条件，来定出透射系数 T。

在 $x=0$ 处，由于 $\psi_{\rm I}(0)=\psi_{\rm II}(0)$，$\psi'_{\rm I}(0)=\psi'_{\rm II}(0)$

即得

$$A+R=B+C \tag{3-27}$$

$$ik_1(A-R)=k_2(B-C) \tag{3-28}$$

在 $x=a$ 处，由于 $\psi_{\rm II}(a)=\psi_{\rm III}(a)$，$\psi'_{\rm II}(a)=\psi'_{\rm III}(a)$，

即得

$$Te^{ik_1a}=Be^{k_2a}+Ce^{-k_2a} \tag{3-29}$$

$$ik_1Te^{ik_1a}=k_2(Be^{k_2a}-Ce^{-k_2a}) \tag{3-30}$$

解上述（3-27）—（3-30）这四个方程可得

$$T=\frac{4ik_1k_2e^{ik_1a}A}{(k_2+ik_1)^2e^{-k_2a}-(k_2-ik_1)^2e^{k_2a}} \tag{3-31}$$

由第二章给出的几率流密度公式 $j_x=-\dfrac{i\hbar}{2\mu}(\psi^*\psi'-\psi\psi^{*\prime})$，

极易算出入射波及透射波的几率流密度为

$$j_{入}=\frac{k_1\hbar}{\mu}|A|^2,\quad j_{透}=\frac{k_1\hbar}{\mu}|T|^2$$

我们定义透射系数为 $D=j_{透}/j_{入}$，由（3-31）得

$$D=\frac{16K_1^2K_2^2}{(k_1^2+k_2^2)^2(e^{k_2a}-e^{-k_2a})^2+16k_1^2k_2^2} \tag{3-32}$$

由（3-32）可知 $D>0$，此即说明在粒子能量 $E<U_0$ 的情况下，粒子也能穿透势垒，此现象称为隧道效应，它是由粒

子的波动性引起的。即使在势垒较高、较宽时，D仍不会为零。此时$k_2a \gg 1$，$E \ll U_0$，则$e^{k_2a} \gg e^{-k_2a}$，即有

$$D \doteq \frac{16k_1^2k_2^2e^{-2k_2a}}{(k_1^2+k_2^2)^2} = D_0e^{-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2\mu(U_0-E)}a} \tag{3-33}$$

式中$D_0 = \frac{16k_1^2k_2^2}{(k_1^2+k_2^2)^2}$。此式说明在$k_2a \gg 1$的情况下，仍有穿透势垒的可能性。对于任意形状的势垒(即势为$U(x)$)，我们可将（3-33）式加以推广，得

$$D = D_0e^{-\frac{2}{\hbar}\int_{x_1}^{x_2}\sqrt{2\mu[U(x)-E]}\,dx} \tag{3-34}$$

此式表能量为E的粒子由x_1处入射在x_2处离开势垒之透射系数。

隧道效应在固体物理、核物理、天体物理及超导体等诸多方面均有重要应用。现仅用它对金属电子冷发射的问题进行一下讨论。冷发射不是靠提高金属温度，以使电子获得较高能量而脱离金属（此为热电子发射）；冷发射是在金属上加一电场，在此电场的作用下使电子脱离金属而形成电流。现假设加一个指向金属表面的电场$\mathscr{E}$，因此电子的总势能$U(x)=U_0-e_0\mathscr{E}x$，U_0由金属脱出功决定。现可根据(3-34)式，算出能量为E的电子克服此势垒而脱出金属的透射系数D，而冷发射电流I显然应正比于D，而D为

$$D = D_0e^{-\frac{2}{\hbar}\int_{x_1}^{x_2}\sqrt{2\mu(U(x)-E]}\,dx} \tag{3-35}$$

选取坐标原点在x_1处，即$x_1=0$；而x_2由$U_0-e_0\mathscr{E}x_2=E$定出，即$x_2=(U_0-E)/e_0\mathscr{E}$，$e_0$为电子电量。将这些量代入

（3-35）式，即得透射系数D

$$D = D_0 e^{-\frac{4}{3}\frac{\sqrt{2\mu}(U_0-E)^{3/2}}{e_0 \hbar \mathscr{E}}} = De^{-\frac{\mathscr{E}_0}{\mathscr{E}}} \quad (3-36)$$

ε_0为与脱出功有关的一个恒量。由上式可得冷发射电流$I \propto e^{-\frac{\mathscr{E}_0}{\mathscr{E}}}$，此为实验所证实。

现对$E>U_0$的情况再略加说明。此时上述的k_2为虚数，如令$k_3=\sqrt{2\mu(E-U_0)}/\hbar$，则$k_2=ik_3$。这样，前面的方程及解法仍成立，只需将$k_2$换为$ik_3$，即可得Ⅰ区域$\psi_{\mathrm{I}}$的$R$，并进而算得

$$|R|^2=\frac{(k_1^2-k_3^2)^2\sin k_3a\cdot A^2}{(k_1^2-k_2^2)^2\sin^2 k_3a+4k_1^2k_3^2}\neq 0 \quad (3-37)$$

说明此时粒子并非一定越过势垒而进入Ⅲ区，它们有被势垒壁反射回去的可能性。

§3-1 一 维 谐 振 子

如质量为μ的粒子，处于$U(x)=\frac{1}{2}\mu\omega^2x^2$的势场中作一维运动，就称它为一维谐振子；其$\omega$为振子的固有频率。许多在某一平衡位置附近作往复运动的实际体系，均可近似地看作谐振子。因此谐振子问题，在分子振动、晶格振动和辐射场振动等诸多方面的研究上都极为重要。下面我们用薛定谔方程来处理这一问题。

首先写出一维谐振子的定态薛定谔方程

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}\mu\omega^2x^2\right)\psi=E\psi \qquad (3-38)$$

为方便起见，引入变量ξ及参数λ

$$\xi=\alpha x，其\ \alpha=\sqrt{\mu\omega/\hbar}；\quad \lambda=\frac{2E}{\hbar\omega} \qquad (3-39)$$

这样，方程（3-38）可表为

$$\frac{d^2}{d\xi^2}\psi(\xi)+(\lambda-\xi^2)\psi(\xi)=0 \qquad (3-40)$$

这是一个变系数二阶常微分方程。当ξ很大时，$\lambda\ll\xi^2$ 可从（3-40）中略去，即在$\xi\to\pm\infty$时，有

$$\frac{d^2}{d\xi^2}\psi-\xi^2\psi=0 \qquad (3-41)$$

不难看出 $e^{\pm\frac{1}{2}\xi^2}$ 是方程（3-41）的渐近解。但由于 $|\xi|\to\infty$ 时$e^{+\frac{1}{2}\xi^2}\to\infty$，根据波函数的标准条件，此解必须舍去，而只能取 $e^{-\frac{1}{2}\xi^2}$ 的形式。如我们将$\psi=e^{-\frac{1}{2}\xi^2}$ 作为方程(3-40)的一个特解，将之代入（3-40）即有

$$\frac{d^2}{d\xi^2}e^{-\frac{\xi^2}{2}}+(\lambda-\xi^2)e^{-\frac{\xi^2}{2}}=-(1-\xi^2)e^{-\frac{\xi^2}{2}}$$

$$+(\lambda-\xi^2)e^{-\frac{\xi^2}{2}}\equiv 0$$

此为一恒等式，故$\lambda=1$。这就是说，当ψ取 $e^{-\frac{\xi^2}{2}}$时，据

（3-39），其相应的能量应为

$$E=\frac{1}{2}\lambda\hbar\omega=\frac{1}{2}\hbar\omega \tag{3-42}$$

将此特解表为 $\psi_0=e^{-\xi^2/2}$，代入（3-40）得一恒等式，对之取ξ的导数（用′表此导数），即得

$$[\psi_0'']'+[(1-\xi^2)\psi_0]'\equiv 0$$

注意到 $\psi_0'=-\xi e^{-\xi^2/2}=-\xi\psi_0$，上式即可表为

$$\frac{d^2}{d\xi^2}\psi_0'+(3-\xi^2)\psi_0'\equiv 0 \tag{3-43}$$

此式表明，当 $\lambda=3$ 时，$\psi_0'=-\xi e^{-\xi^2/2}$ 仍是（3-40）的一个解，将之表为ψ_1，其相应的能量为

$$E=\frac{3}{2}\hbar\omega=\left(1+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

沿用上述方法，尚可得到当 $\lambda=5$ $\left(即E=\left(2+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega\right)$ 时，有此方程（3-40）的一个解ψ_2，其为

$$\psi_2=(2\psi_0''+\psi_0)=(2\xi^2-1)e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \tag{3-44}$$

用此法继续作下去，还能得到另外的一些解。不过就从上述讨论，我们大致可看出，谐振子的能量只能取如下分立值，其为

$$E_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad (n=0,1,2,\cdots) \tag{3-45}$$

其相应的波函数应为

$$\psi_n = (\xi\text{的}n\text{次多项式}) \times e^{-\frac{\xi^2}{2}} \qquad (3-46)$$

式中所述之ξ的n次多项式被称为厄密多项式$H_n(\xi)$。上述方法是较粗略的，且用此法很难得到较高级次的厄密多项式（如$H_4(\xi)$、$H_5(\xi)$）的具体形式。在附录一中用更严密的方法，求出了$H_n(\xi)$，并进而求得了谐振子的归一化波函数，其为

$$\psi_n(x) = N_n e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2} H_n(\alpha x) \quad (n = 0,1,2,\cdots)$$

$$(3-47)$$

式中$\alpha = \sqrt{\mu\omega/\hbar}$，$N_n$为归一化因子，$H_n(\alpha x)$为厄密多项式，其具体形式为

$$N_n = \left[\frac{\alpha}{2^n n!\sqrt{\pi}}\right]^{1/2},$$

$$H_n(\alpha x) = (-1)^n e^{\alpha^2 x^2} \frac{d^n}{d(\alpha x)^n}(e^{-\alpha^2 x^2})。$$

在Ψ_n状态下谐振子的能量即（3-45）所示的E_n。

由上述内容，我们可以得出如下几点：

1. 谐振子的能量是量子化的，这是求解其薛定谔方程而自然得出的，不象旧量子论那样纯属人为的假定。并且，两相邻能级间的间隔均为$\hbar w$，即谐振子能级是均匀分布的。

2. 不同的状态有不同的能量，即不同的波函数对应着不同的能量。当$n = 0$时，其波函数为ψ_0——基态，相应的能量E_0为$\frac{1}{2}\hbar\omega$；$n = 1$时，为ψ_1——第一激发态，相应的能量$E_1 = \frac{3}{2}\hbar\omega\cdots$。

3．特别要指出的是，谐振子的最低能量为$\frac{1}{2}\hbar\omega$，称为零点能，它是量子力学所特有的而为旧量论中所没有的；是微观粒子波粒二象性的表现。它说明能量为零，绝对静止的粒子是不存在的。关于此问题我们在第五章中还将讨论。

小　　结

通过本章的学习，我们认为应主要掌握下述内容：

一、应了解一维定态薛定谔方程求解的一般程序。

1．写出具体势函数$U(x)$所对应的定态薛定谔方程：如不同区间$U(x)$有不同的形式，则应分区间写出其相应的薛定谔方程。

2．求出定态薛定谔方程的通解。

3．根据波函数的标准条件及具体的边界条件和归一化条件，确定通解中的任意常数，即得该势场中运动的粒子的归一化的定态波函数，在此过程中也得出了相应的能量。

4．按具体问题的需要，对解进行一下讨论。

二、本章讨论了几个一维问题，但对各个问题讨论的侧重点不同，故要求亦有所不同。

1．对无限深势阱问题，由于求解的数学方法及过程均较简单，故要求掌握其整个求解过程；求出其归一化波函数及相应的分立能值。

2．对有限深势阱问题，求解过程与无限深势阱的相同，仅是在求E时遇到超越方程，用图解法得E。另外，应了解束缚态问题的特点。

3．对势垒问题主要应了解透射系数。并需掌握任意形状势垒的透射系数$D=D_0e^{-\frac{2}{\hbar}\int_{x_1}^{x_2}\sqrt{2\mu(U-E)}\,dx}$

在具体问题中的应用（可参看习题3-5、3-6及其解）。

4. 对谐振子问题，应熟悉能级$E_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega$；对$\psi_0$、$\psi_1$及$\psi_2$亦应有所了解；并应了解零点能概念。另外，对厄密多项式$H_n(\alpha x)$应略有了解。

习　题

3-1 若在一维无限深势阱中运动的粒子的量子数为n，试求：（1）左壁至1/4阱宽区域内发现粒子的几率为何？（2）1/4宽度处n取何值时几率密度最大？

3-2 原子中的电子如粗略地看成是一维无限深势阱中的粒子，设阱宽为10^{-10}m，求其能级。

3-3 质量为μ的粒子在下述势场中运动：当$x<0$时，$U=\infty$；当$0\leqslant x\leqslant a$时，$U=0$；当$x>a$时，$U=U_0$。证明束缚态能级由$-\mathrm{tg}(\sqrt{2\mu E}\,a/\hbar)=[E/(U_0-E)]^{1/2}$给出。

3-4 一束粒子入射在一窄势垒($k_2a\ll1$)上，如其垒高U_0为粒子动能的二倍时，证明在此情况下，粒子几乎完全透射过势垒。

3-5 用以下一维势场模型：$U(x)=\begin{cases}-U_0, & x<0\\ 0, & x>0\end{cases}$来研究金属电子的发射，求$E>0$时的透射系数$D$。

3-6 一势垒的势能为$U(x)=\begin{cases}0, & x<0\\ U_0+Ae^{-2\alpha x}, & x>0\end{cases}$

式中U_0、A、α均为正数。试估算$A<E<U_0+A$的粒子穿过这个势垒的几率。

3－7 求谐振子处于基态ψ_0和第一激发态ψ_1时几率最大的位置。

3－8 粒子处在势阱$U(x)=\begin{cases}\infty, & x\leqslant 0\\ \dfrac{\mu\omega^2}{2}x^2, & x>0\end{cases}$中，试求粒子的能级。

3－9 证明谐振子波函数ψ_0与ψ_2是正交的，即$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_0\psi_2\cdot dx=0$。

第四章 氢 原 子

现在来讨论粒子在三维势场中运动的定态问题。此问题所对应的定态薛定谔方程属二阶偏微分方程，一般只有当其可按三个空间坐标分量分离为三个常微分方程时，才易于求解。如粒子在中心力场中运动，其势能$U=U(r)$仅是粒子到力心距离r的函数，此时定态薛定谔方程即可在球极坐标下分离为三个常微分方程。氢原子内电子在其核的库仑场中的运动即属中心力场问题，其薛定谔方程能精确求解，故常以此解为基础去处理多电子原子及分子的结构。本章主要讨论氢原子问题。

§4-1 氢原子的定态薛定谔方程

一、中心力场$U(r)$中的薛定谔方程

设粒子的质量为μ，则它在中心力场$U(r)$中运动的哈密顿量为$H=-\dfrac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(r)$，其定态薛定谔方程即为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(r)\right]\psi=E\psi \qquad (4-1)$$

如果用直角坐标系，则由于 $r=\sqrt{x^2+y^2+z^2}$，就难于对方程（4－1）实施分离变量。我们根据势$U(r)$的球对称性而取球极坐标，就可对（4－1）分离变量。为此，我们得先求出在球极坐标(r,θ,φ)下拉氏算符∇^2的表达式。我们现用初等微积分的知识来求此表达式。由r、θ、φ与x、y、z的关系

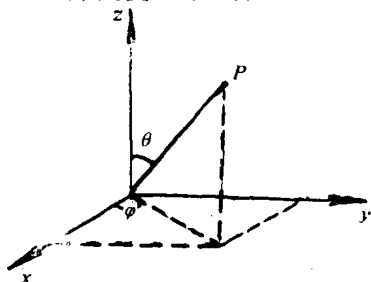


图4-1

$$\begin{aligned} x &= r\sin\theta\cos\varphi \\ y &= r\sin\theta\sin\varphi \\ z &= r\cos\theta \end{aligned} \qquad (4-2)$$

可得

$$\frac{\partial}{\partial x}=\frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\partial\theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\partial\varphi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

$$=\sin\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r}\cos\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}-\frac{1}{r\sin\theta}\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

$$\frac{\partial}{\partial y}=\frac{\partial r}{\partial y}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\partial\theta}{\partial y}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\partial\varphi}{\partial y}\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

$$=\sin\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r}\cos\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

$$+\frac{1}{r}\frac{\cos\varphi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

$$\frac{\partial}{\partial z}=\frac{\partial r}{\partial z}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\partial\theta}{\partial z}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\partial\varphi}{\partial z}\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

$$=\cos\theta\frac{\partial}{\partial r}-\frac{1}{r}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} \quad (4-3)$$

将(4-3)式代入 $\nabla^2=\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial}{\partial x}+\frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial}{\partial y}+\frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial}{\partial z}$ 中，即得拉氏算符∇^2在球极坐标下的形式

$$\nabla^2=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)$$

$$+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \quad (4-4)$$

这样，在球极坐标下中心力场的定态薛定谔方程就可表为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\right.$$

$$\left.+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]\psi+U(r)\psi=E\psi \quad (4-5)$$

下面用分离变量法，将方程(4-5)化为三个常微分方程，然后再进行求解。

二、用分离变量法得三常微分方程

先令$\psi(r,\theta,\varphi)=R(r)Y(\theta,\varphi)$，再代入(4-5)式，整理后得：

$$\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{2\mu r_2}{\hbar^2}[E-U(r)]$$

$$=\frac{1}{Y}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}\right]$$

(4-6)

此方程左边只与变量 r 有关，而右边只与 θ，φ 有关。而 r、θ 及 φ 均为独立变量，故若要等式（4-6）成立，则等式两边都必须等于与 r、θ 及 φ 均无关的常数，现以 λ 代表此常数。这样，方程（4-6）就分离为两个方程，其一为 $R(r)$ 所满足的矢径方程，另一为 $Y(\theta,\varphi)$ 所满足的方程；即

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\left\{\frac{2\mu}{\hbar}[E-U(r)]\right.$$

$$\left.-\frac{\lambda}{r^2}\right\}R=0 \qquad (4-7)$$

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}=-\lambda Y$$

$$(4-8)$$

再令 $Y(\theta,\varphi)=\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$，将之代入（4-8）后可得

$$\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right)+\lambda\sin^2\theta=-\frac{1}{\Phi}\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\varphi^2}$$

此等式两边都应等于同一常数 ν，即得二方程

$$\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\varphi^2}+\nu\Phi=0 \qquad (4-9)$$

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right)+\left(\lambda-\frac{\nu}{\sin^2\theta}\right)\Theta=0$$

$$(4-10)$$

通过上述分离变量法，就将 $\psi(r,\theta,\varphi)$ 所满足的薛定谔方程（4-5）分离为三个常微分方程（4-7）、(4-9)和(4-10)，求解这三个方程而分别得 $R(r)$、$\Theta(\theta)$ 及 $\Phi(\varphi)$ 的解，再由 $\psi(r,\theta,\varphi)=R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ 而定出波函

数 ψ。

三、氢原子的薛定谔方程

现在来讨论氢原子问题。众所周知，氢原子由一电子及核（质子）组成。由于我们要讨论的是氢原子的内部结构，故只考虑电子与核的相对运动。电子与核的相互作用势能为

$$U(r)=-\frac{e_0^2}{r}$$

式中 r 为电子与核的距离，e_0为电子电荷量；为简略计，此库仑势是用高斯单位制写出的。显然此势属中心力场的势。因此，描述氢原子中电子与核的相对运动，就完全可用上述（4-7）、（4-9）及（4-10）三个方程，仅将（4-7）中的 $U(r)$ 代换为库仑势 $-e_0^2/r$ 即可，其为

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\left[\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E+\frac{e_0^2}{r}\right)-\frac{\lambda}{r^2}\right]R=0 \tag{4-11}$$

式中 μ 为电子质量（严格说来 μ 应为约化质量，$\mu=\mu_e\mu_p/(\mu_e+\mu_p)$，但因电子质量 $\mu_e \ll$ 质子质量 μ_p，故 $\mu\approx\mu_e$）。

这样，我们就得到了氢原子的定态薛定谔方程在球极坐标下的三个相应的常微分方程（4-9）、（4-10）及（4-11）。下面将进一步阐述，怎样由波函数的标准条件定出这三个方程中的 ν、λ 及 E，并求出其相应的波函数 $\psi(r,\theta,\varphi)=R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$。

§4-2 氢原子波函数及三个量子数

在上述三个常微分方程中，以关于Φ的方程（4-9）最为

简单，现就先从它开始讨论。

一、三个量子数

1．磁量子数m及Φ的解

方程（4-9）——$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}+\nu\Phi=0$的通解可写为

$$\begin{aligned}\Phi&=Ae^{i\sqrt{\nu}\varphi}+Be^{-i\sqrt{\nu}\varphi} \quad &\nu\neq 0\\ \Phi&=C+D\varphi &\nu=0\end{aligned} \quad (4\text{-}12)$$

A、B、C及D均为常数。波函数的标准条件要求Φ在空间各点都是单值的，因为空间任意点φ增加2π后仍回到原来位置，所以必须要求$\Phi(\varphi)=\Phi(\varphi+2\pi)$。为满足此条件，则（4-12）式中应有$D=0$，而$\sqrt{\nu}$应为整数或零。现用$m$表示$\sqrt{\nu}$，称之为磁量子数，此$m$之所以称磁量子数，由下节可知，是因它与原子磁矩密切相关。这样，方程（4-9）的特解就可写为

$$\Phi=Ae^{im\varphi} \quad (m=0,\pm 1,\pm 2,\cdots) \quad (4\text{-}13)$$

式中的A可由归一化条件$\int_0^{2\pi}\Phi_m^*\Phi d\varphi=1$定出，得

$$A=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

于是，即得

$$\Phi_m=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi} \quad (m=0,\pm 1,\pm 2,\cdots) \quad (4\text{-}14)$$

2．角量子数l及角度部分的解$Y(\theta,\varphi)$

将上面所确定的参数$\sqrt{\nu}=m$代入（4-10）中即得

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+\left(\lambda-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)\Theta=0 \quad (4\text{-}10')$$

此方程的系数是超越函数，不便讨论求解的问题，需将之化为代数式。为此，令$\zeta=\cos\theta$，而$\Theta(\theta)=P(\zeta)$；并通过下列关系

$$\frac{d}{d\theta}=\frac{d\zeta}{d\theta}\frac{d}{d\zeta}=-\sin\theta\frac{d}{d\zeta}=-\sqrt{1-\zeta^2}\frac{d}{d\zeta} \quad (4-15)$$

即可将方程（4-10′）化为$P(\zeta)$所满足的方程

$$\frac{d}{d\zeta}\left[\left(1-\xi^2\right)\frac{dP}{d\zeta}\right]+\left(\lambda-\frac{m^2}{1-\zeta^2}\right)P=0$$

$$(4-16)$$

其中，$-1\leqslant\zeta\leqslant1$。对于此方程的求解，可参阅附录二。这里只给出其结果。

对于一般的λ值而言，当$\zeta=\pm1$时，方程(4-16)的解$P(\zeta)$趋于无穷大。这意味着电子在$\theta=0$和$\theta=\pi$两个方向上出现的几率为∞，显然不合理。但如果λ取下列特殊值时

$$\lambda=l(l+1) \quad (l=0, 1, 2, \cdots) \quad (4-17)$$

则对于每一个l值，方程(4-16)的两个线性无关解中必有且只有一个是在整个区间$-1\leqslant\zeta\leqslant1$中有解的函数，符合波函数的标准条件（附录二）。此解表为

$$P(\zeta)=P_l^{|m|}(\zeta)=(1-\zeta^2)^{\frac{|m|}{2}}\frac{d^{|m|}}{d\zeta^{|m|}}P_l(\zeta)$$

$$(4-18)$$

$P_l^{|m|}(\zeta)$称为缔合勒让德函数；$P_l(\zeta)$是ζ的l次多项式，其为$P_l(\zeta)=\frac{1}{2^l l!}\frac{d^l}{d\zeta^l}(\zeta^2-1)^l$称为勒让德多项式。

从(4-8)式看出，由于$P_l(\xi)$是ξ的l次多项式，故m的绝对值$|m|$不能超过l。因此，对给定的l值而言，m仅限于取下列$2l+1$个值

$$m=0,\ \pm1,\ \pm2,\ \cdots,\ \pm l \qquad (4-19)$$

l这个数与电子在原子中运动的"轨道"角动量密切相关，故称角量子数。在下一章我们将看到角动量平方的算符$\hat{L}^2$作用到波函数$Y(\theta,\varphi)$后得$\hat{L}^2Y_{lm}=\lambda\hbar^2Y_{lm}=l(l+1)\hbar^2Y_{lm}$，角动量的本征值$L$为$\sqrt{l(l+1)}\hbar$。而波函数$\psi$的角度部分$Y(\theta,\varphi)$由(4-13)及(4-18)式，可得出与量子数$l$、$m$相应的表示

$$Y_{lm}(\theta,\varphi)=N_{lm}P_l^{|m|}(\cos\theta)e^{im\varphi} \qquad (4-20)$$

式中N_{lm}为归一化常数，其为

$$N_{lm}=\sqrt{\frac{(l-|m|)!(2l+1)}{(l+|m|)!4\pi}} \qquad (4-21)$$

由(4-20)、(4-21)及缔合勒让德函数，就可得到对一给定l、m值时Y_{lm}的具体函数形式，如$l=3$，$m=2$时，可得$Y_{32}=\frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{2\pi}}\sin^2\theta\cos\theta\, e^{2i\varphi}$。

3．主量子数n及氢原子能级

现对径向方程(4-11)进行讨论。由于上面已定出$\lambda=l(l+1)$，这样方程(4-11)就可写为

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\left[\frac{2\mu}{\hbar}\left(E+\frac{e_0^2}{r}\right)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R=0 \qquad (4-11')$$

其中 l 为角量子数，可取零及正整数。

此方程的求解较复杂，详见附录二。现仅就 $l=0$ 的情况略加讨论，使能对方程的解及其相应的能量 E 有一初步认识。$l=0$ 时（4-11′）即为

$$\left(\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2\mu E}{\hbar^2}R\right)+\frac{1}{r}\left(2\frac{dR}{dr}+\frac{2\mu e_0^2}{\hbar^2}R\right)=0$$

（4-22）

容易看出上方程有一个最简单的解，其为

$$R(r)=Ce^{-\alpha r} \qquad (4-23)$$

式中 C 和 α 为待定常数。为定出 α 将此解代入方程(4-18)中，即得一恒等式

$$\left(\alpha^2+\frac{2\mu}{\hbar^2}E\right)+\left(\frac{2\mu e_0^2}{\hbar^2}-2\alpha\right)\frac{1}{r}\equiv 0$$

（4-24）

由于 r 为变量，要使此式恒成立，必须

$$\alpha=\frac{\mu e_0^2}{\hbar^2},\quad \alpha^2+\frac{2\mu}{\hbar^2}E=0 \qquad (4-25)$$

由(4-22)可看出，当 $r\to\infty$ 时，其渐近解仍为（4-23）的形式，α 由（4-25）的后一式决定。如 $E>0$ 则 α 为虚数，其解 $R=Ce^{\pm i\sqrt{2\mu E}/\hbar}$，这是两个振荡解，它在无穷远处所示的几率密度不为零，这意味着在此情况下电子可以脱离核的束缚而到无穷远处去（电离）。显然这不是我们现在所要讨论的状态，现在所要讨论的是电子受核的束缚而构成氢原子的状态，要求 $r\to\infty$ 时 $R\to 0$（束缚态），故只能取 $E<0$，

α取正值。这样，由(4-25)即得$R(r)=Ce^{-\alpha r}$时氢原子的能量

$$E=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\alpha^2=-\frac{\mu e_0^4}{2\hbar^2} \qquad (4-26)$$

(4-23)式中的$\alpha=\mu e_0^2/\hbar^2$，C由归一化条件得出

$$\int_0^\infty |R|^2 d\tau=\int_0^\infty C^2 e^{-2\alpha r}r^2 dr=1$$

由此得出$C=2\sqrt{\alpha^3}$；此时的径向波函数$R=2\sqrt{\alpha^3}e^{-\alpha r}$。(4-26)所表示的这个能值与玻尔理论所得到的氢原子基态能量是一致的。

上面给出了$R(r)=Ce^{-\alpha r}$时的能量。对于一般状态下氢原子的能量在附录二中给出。在束缚状态($E<0$)下，氢原子的能量E只能取如下分立值

$$E_n=-\frac{\mu e_0^4}{2\hbar^2}\cdot\frac{1}{n^2} \quad (n=1,2,3,\cdots) \qquad (4-27)$$

式中的n称主量子数，它决定氢原子能量。这个量子化能级公式，是在波函数必须满足标准条件的前提下求解薛定谔方程而自然得出的。$n=1$时，其能量最小与(4-26)给出的一样，称为基态能量，其所对应的径向波函数$R_{10}=2\sqrt{\alpha^3}e^{-\alpha r}$，($n=1$，$l=0$)，其基态波函数$\psi_{100}=R_{10}Y_{100}=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}R_{10}$。对于$n>1$时其能量$E_n$由(4-27)给出，而所对应的波函数就不只一个，这就是下述的能级简

并问题。

二、氢原子波函数及能级简并度

氢原子波函数$\psi(r,\theta,\varphi)=R(r)Y(\theta,\varphi)$，其中$Y(\theta,\varphi)$与量子数$l$、$m$有关，具体形式由（4-20）给出；而$R$与$n$、$l$有关，其具体形式为（附录二）

$$R_{nl}=N_{nl}e^{-\frac{\alpha r}{n}}\cdot\left(\frac{2\alpha r}{n}\right)^{l}\cdot L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2\alpha}{n}r\right) \tag{4-28}$$

式中N_{nl}为归一化常数，L_{n+l}^{2l+1}称为缔合拉盖尔多项式，其为$L_{n+l}^{2l+1}(\rho)=\frac{d^{2l+1}}{d\rho^{2l+1}}\left[e^{\rho}\frac{d^{n+l}}{d\rho^{n+l}}(e^{-\rho}\rho^{n+l})\right]$。这就是说，波函数$\psi(r,\theta,\varphi)$的具体形式与$n$、$l$、$m$有关。当$n$、$l$及$m$确定后波函数$\psi_{nlm}$就确定了，氢原子的电子状态也就确定了；这就是说氢原子中电子的状态可用量子数n、l、m来表征。由（4-9）可知对于一给定的l值而言m可取$(2l+1)$个值；而在附录二中又得出，对一给定的n值而言l只能取n个值：0，1，2，…，$n-1$。由于一组确定的（n、l、m）值就对应一个状态$\psi_{nlm}=R_{nl}Y_{lm}$，所以对一个确定的能E_n值（即一确定的主量子数n），就应有$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1)=n^2$个不同的状态与之对应。我们将一个能级$E_n$所对应的量子状态的个数称为简并度。上述的一个$E_n$对应了$n^2$个状态，就称$n^2$度简并（不计及自旋）。譬如，$n=2$（第一激发态）时，一个能级$E_2$对应于四个波函数（$\psi_{200}$、$\psi_{210}$、$\psi_{211}$及$\psi_{21-1}$），称为四度简并。$n=1$（基态）

时，E_1对应一个波函数ψ_{100}，称为非简并的。

下面我们就可讨论氢原子核外电子的几率分布及与之相关的一些问题，如原子磁矩。

§4-3　核外电子的几率分布　电流和磁矩

一、氢原子核外电子的几率分布

上节内容告诉我们，通过求解氢原子的薛定谔方程，就能求得氢原子中电子的波函数ψ_{nlm}。由波函数的统计解释，就可得到处于此状态ψ_{nlm}中的氢原子的电子在核外各处的几率分布

$$\begin{aligned} w_{nlm}\mathrm{d}\tau &= |\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2\mathrm{d}\tau \\ &= |R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 r^2\sin\theta\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi \end{aligned} \quad (4-29)$$

将上式对θ和φ积分（Y_{lm}是归一化的），结果得到半径为r到$r+\mathrm{d}r$球壳内发现电子的几率为

$$\begin{aligned} w_{nl}(r)\mathrm{d}r &= \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}|R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 r^2\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi\mathrm{d}r \\ &= |R_{nl}(r)|^2 r^2\mathrm{d}r \end{aligned} \quad (4-30)$$

如果给出了表征电子状态的量子数n和l的具体数值，即可由（4-30）算出电子出现在r到$r+\mathrm{d}r$球壳内的几率（径向分布）。以基态为例，有

$$w_{10}(r)\mathrm{d}r = [R_{10}(r)]^2 r^2\mathrm{d}r = 4a^3\mathrm{e}^{-2ar}r^2\mathrm{d}r \quad (4-31)$$

可见，除$r=0$及$r\to\infty$外，其余各处的$w_{10}(r)$都不为零，即在广大区域内电子都可能存在，没有什么确定的轨道。不过我们由$\frac{\mathrm{d}w_{10}(r)}{\mathrm{d}r}=0$可得，在基态时几率极大处为

$r=\alpha^{-1}=\hbar^2/\mu e_0^2$，此与旧量子给出的第一玻尔轨道半径 a_0 数值相同。$w_{21}(r)$及$w_{32}(r)$的极大处与玻尔轨道半径$4a_0$及$9a_0$一致。这说明旧量子论中所给出的氢原子的电子轨道，相当于在某些情况下量子力学所给出的几率极大处。

现在我们来看看几率的角分布情况。首先将（4-29）对 r 的全部变化区域积分，即可得到电子在（θ，φ）方向的立体角元$d\Omega=\sin\theta d\theta d\varphi$中的几率（注意$R_{nl}(r)$是归一化的）

$$
\begin{aligned}
w_{lm}(\theta,\varphi)d\Omega &= \int_0^\infty |R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2 r^2 dr d\Omega \\
&= |Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2 d\Omega \\
&= N_{lm}^2 [P_l^{|m|}(\cos\theta)]^2 d\Omega
\end{aligned} \tag{4-32}
$$

$w_{lm}(\theta,\varphi)$与φ角无关，即角分布w_{lm}的图形是对z轴旋转对称的。例如，当$l=0$，$m=0$时，即有$w_{00}=|Y_{00}|^2=\frac{1}{4\pi}$，与$\varphi$及$\theta$均无关，表示沿各方向的几率是球对称的。又如，当$l=1$，$m=\pm1$时，有$w_{1,\pm1}(\theta)=|Y_{1,\pm1}(\theta,\varphi)|^2=\frac{3}{8\pi}\sin^2\theta$，显然，在$\theta=\frac{\pi}{2}$方向的几率最大，而在$\theta=0$方向上几率为零。而当$l=1$，$m=0$时有$w_{10}(\theta)=|Y_{10}(\theta,\varphi)|^2=\frac{3}{4\pi}\cos^2\theta$，与上情形相反，在$\theta=0$方向几率最大，在$\theta=\frac{\pi}{2}$方向几率最小。图4-2绘出了这些状态电子的角分布。而空间各方向的分布曲面，只需将这些曲线绕Z轴旋转

一周即得（角分布与φ角无关）。

通过以上描述，我们对核外电子在空间的几率分布情况就有所了解了。在量子化学及固体物理中，常将这个几率分布形象化地称为“几率云”，而将电子电荷在原子内的几率分布$e_0\psi\psi^*d\tau$称做“电子云”。并按几率分布作出几率云(电子云)图，如用小点的疏密程度来表示几率云的相对大小，小点密处几率密度大，这种疏密分布的云雾状图形能较直观地反映出几率分布。不过应指出，这些图形所表示的“电子云”并不意味着电子是云雾状地弥漫在空间中的，电子仍不失其微粒性；“电子云”仅是电子几率分布的一种形象化的表述。

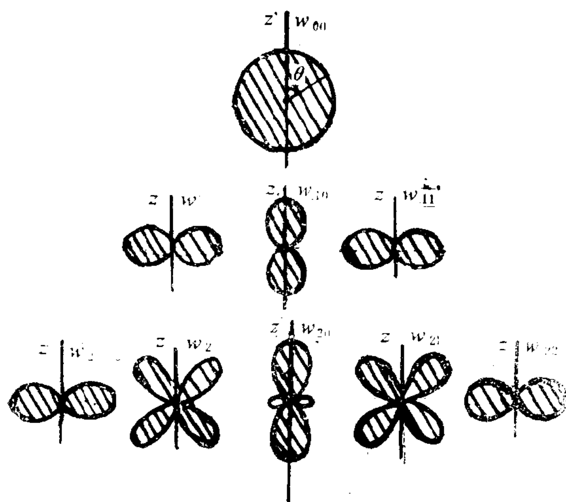


图4-2

二、电流分布和磁矩

§2-3中曾给出粒子的几率流密度矢量j为

$$\mathbf{j} = \frac{i\hbar}{2\mu}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) \qquad (4-33)$$

如粒子带有电荷 q，则其电流密度矢量 $\mathbf{j}_e = q\mathbf{j}$。由于氢原子波函数是用 r、θ、φ 表示的函数，故（4-33）式中的梯度算符∇就应取球极坐标的形式

$$\nabla = \mathbf{e}_r\frac{\partial}{\partial r} + \mathbf{e}_\theta\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \mathbf{e}_\varphi\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi} \qquad (4-34)$$

式中 $\mathbf{e}_r$、$\mathbf{e}_\theta$ 及 $\mathbf{e}_\varphi$ 依次表示沿 r、θ 及 φ 增加方向的单位矢（参见华罗庚《高等数学引论》，科学出版社，1963，第一卷二分册，226页）[11]。这样，我们就极易求出电流密度矢量 $\mathbf{j}_e = -e_0\mathbf{j}$ 的三个分量 j_{er}、$j_{e\theta}$ 和 $j_{e\varphi}$；并注意到氢原子波函数 $\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)P_l^{|m|}(\cos\theta)e^{im\varphi}$ 中的 $R_{nl}(r)$ 和 $P_l^{|m|}(\cos\theta)$ 均为实函数，故分量 $j_{er} = 0$、$j_{e\theta} = 0$。这样就只剩下

$$j_{e\varphi} = -\frac{i\hbar e_0}{2\mu}\left(\psi_{nlm}\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial\psi^*_{nlm}}{\partial\varphi} - \psi^*_{nlm}\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial\psi_{nlm}}{\partial\varphi}\right)$$

$$= -\frac{i\hbar e_0}{2\mu}\cdot\frac{1}{r\sin\theta}\cdot(-2im)|\psi_{nlm}|^2$$

$$= -\frac{e_0\hbar m}{\mu}\cdot\frac{1}{r\sin\theta}|\psi_{nlm}|^2 \qquad (4-35)$$

$j_{e\varphi}$ 等效于一个绕 z 轴的环形电流密度，其中 $-e_0$ 为电子电荷。由此即得，θ 方向上距原点 r 处通过垂直于流动方向的

面积元$\mathrm{d}S$的环电流元$\mathrm{d}I = j_{e\varphi}\mathrm{d}S$（图4-3）。

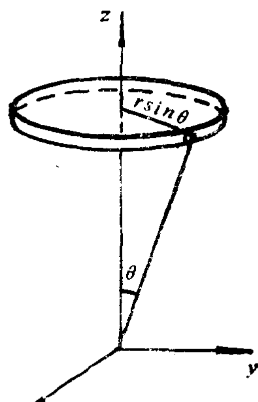


图4-3

现在我们来计算氢原子的磁矩。根据电磁学理论，可得上述环电流元对磁矩的贡献为$\mathrm{d}M = \frac{A\mathrm{d}I}{c} = \frac{\pi r^2\sin^2\theta}{c} j_{e\varphi}\mathrm{d}S$，其中$A = \pi r^2\sin^2\theta$是环电流所环绕的面积，$c$为光速。由（4-35）式，并令$\mathrm{d}\tau = 2\pi r\sin\theta\mathrm{d}S$表环的体积，得

$$\mathrm{d}M = \frac{\pi r^2\sin^2\theta}{c}\frac{(-e_0\hbar m)}{\mu r\sin\theta}|\psi_{nlm}|^2\mathrm{d}S$$

$$= -\frac{e_0\hbar}{2\mu c}|\psi_{nlm}|^2\mathrm{d}\tau \qquad (4-36)$$

其中m为磁量子数，μ为电子质量（严格说来应为其约化质量）。将（4-36）式对全空间积分，并注意到ψ_{nlm}是归一化的，即得氢原子总磁矩

$$M = -\frac{e_0\hbar}{2\mu c}\int|\psi_{nlm}|^2\mathrm{d}\tau = -\frac{e_0 m\hbar}{2\mu c} = -m_B m$$

$$(4-37)$$

式中$m_B = \frac{e_0\hbar}{2\mu c}$（$=9.274\mathrm{J\cdot T^{-1}}$），称为玻尔磁子。由于$m = 0$、$\pm1$、$\pm2$、…，所以氢原子磁矩是量子化的。仅当$m = 0$（角动量的$z$分量为零）时，原子磁矩才为零，而在一般情况下为$m_B$的整数倍，其方向在$z$方向。因角动量$z$分量$L_z = m\hbar$，故有

$$\frac{M}{L_z} = -\frac{e_0}{2\mu c} \qquad (4-38)$$

此比值称回转磁比率亦称 g 因子。应指出，由于$V(r)$为中心力场，空间各向同性，z方向可任意选取，故对任意方向均有相同的回转磁比率。由于氢原子具有磁矩，故在较强磁场中时能级将发生分裂。当在此情况下跃迁时，原来的一条谱线就分裂为三条谱线，这就是所谓正常塞曼效应（参见习题4-8及其解答）。

小　　结

在概述本章内容前我们作一说明，关于氢原子的上述讨论，对于类氢离子（He^{+}、Li^{++}、Be^{+++}等）也适用。仅需将氢原子有关式子中核电荷$+e_0$换为$+Ze_0$（Z是原子序数），而μ理解为相应的约化质量即可。如玻尔半径$a_0 = \hbar^2/\mu e_0^2$可近似（不计μ的微小差异）换为a_0/Z，而能量值E^n

$$= -\frac{e_0^2}{2a_0}\frac{1}{n^2}\text{换为} E_n = -\frac{e_0^2}{2a_0}\frac{Z^2}{n^2}。$$

本章内容概述：

一、氢原子的薛定谔方程（球极坐标中的）

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\right.$$

$$\left.+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]\psi-\frac{e_0^2}{r}\psi = E\psi$$

令$\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\psi)$可将上方程分离为三个常微分方程

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}+\nu\Phi = 0$$

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right)+\left(\lambda-\frac{\nu}{\sin\theta}\right)\Theta=0$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\left[\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E+\frac{e_0^2}{r}\right)\right]R$$

$$-\frac{\lambda}{r^2}R=0$$

λ、ν 为待定常数，由波函数准标条件确定。

二、三个量子数　能级　氢原子波函数

根据波函数的标准条件，求解三方程可得

$$\Phi_m(\varphi)=\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\,\mathrm{e}^{\pm \mathrm{i}m\varphi}\quad(m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l)$$

而$\Theta(\theta)$的解为缔合勒让德多项式$P_l^{|m|}(\cos\theta)$，其角部分的波函数$Y_{lm}(\theta,\varphi)$为球谐函数，其为

$$Y_{lm}(\theta,\varphi)=N_{lm}P_l^{|m|}(\cos\theta)\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi}$$

式中N_{lm}为归一化常数，l 称为角量子数、m 称为磁量子数。l 的取值为 0，1，2 …，$n-1$。N_{lm}和$P_l^{|m|}(\cos\theta)$的具体形式参见附录二。求解第三方程可得径向部分的波函数，其为

$$R_{nl}(r)=N_{nl}\mathrm{e}^{-\frac{r}{na_0}}\left(\frac{2}{na_0}r\right)^l L_{n+1}^{2l+1}\left(\frac{r}{na_0}\right)$$

N_{nl}为归一化常数，L_{n+1}^{2l+1}为缔合拉盖尔多项式（参见附录二），式中 n 称为主量子数，$a_0=\hbar^2/\mu e_0^2$为玻尔半径。

由上可知，当n、l和m确定后其相应的波函数$\psi_{nlm} = R_{nl}Y_{lm}$就确定；而对一个确定的$n$值就有一确定的能量$E_n = -\frac{e_0^2}{2a_0} \cdot \frac{1}{n^2}$，但其对应的状态为$n^2$个（$n^2$度简并）。

三、氢原子的电流分布及磁矩

电流密度矢量为：$j_{er} = 0$，$j_{e\theta} = 0$，$j_{e\varphi} = \frac{i\hbar e_0}{2\mu} \cdot \frac{1}{r\sin\theta} |\psi|^2$。

磁矩为$M = -\frac{e_0\hbar}{2\mu c}m = -mm_B$，$m_B = \frac{e_0\hbar}{2\mu c}$为玻尔磁子；$M/L_z = -\frac{e_0}{2\mu c}$称为回转磁比率，$L_2 = m\hbar$。

习　　题

4-1　如氢原子中的电子仅能在一平面中运动（二维氢原子），试写在平面极坐标下的定态薛定谔方程。

4-2　试写出$l = 2$和$l = 4$时角动量平方本征值L^2，及角动量第三分量L_z的可能取值。

4-3　试求出在Y_{10}及Y_{21}态下，电子按角度的分布几率取极大值和极小值的θ角。

4-4　如坐标轴绕z轴旋转一个α角，试问氢原子波函数的角度部分$Y_{lm}(\theta, \varphi)$将如何变化？

4-5　在基态氢原子中，电子在$r = a_0$的球内、外出现的几率？试算基态氢原子的电离能？

4-6　试推出最可几半径$r_n = n^2a_0$（$\psi_{n\,n-1\,m}$态下）。

4-7　由氢原子的$\overline{r^{-3}} = \int_0^\infty r^{-1}R_{nl}^2\,dr$，估算核处磁场。

4－8 当氢原子处于一较强的匀强磁场**B**中时，如取磁场方向为Z方向。由于氢原子在此方向有一磁矩**M**，由电磁学知，此时就有一附加能量$E_B = -\mathbf{B}\cdot\mathbf{M} = \frac{e_0 B}{2\mu c}L_z$，这样在此匀强磁场中的哈密顿算符即为$H = H_0 + \frac{e_0 B}{2\mu c}\hat{L}_z$，$H_0$为无磁场时的哈密顿算符。试求（$a$）此时的能级；（$b$）试说明当发生跃迁时原来的一条光谱，由于跃迁定则$\Delta m = 0$，$\pm 1$所限，现在就分裂为三条谱线（正常塞曼效应）。

4－9 一粒子在势$U = \frac{A}{r^2} + Br^2$中运动，试求其能级。

第五章　态叠加原理及力学量的算符表示

前两章，我们通过求解在一些势场中运动的粒子的薛定谔方程，得到了其状态波函数及相应的能值。就固体物理的需要来说这是不够的，还需了解表征粒子间相互作用的其他物理量（如动量、角动量、电磁场量等）的取值和作用。我们将看到，这必须引入各物理量（力学量）所对应的算符，由这些力学量算符作用于状态波函数得其相应的取值，由算符的一些运算反映力学量间的关系及作用。本章还将对力学量算符的性质及量子力学的一些基本原理进行讨论。之后，将对表象理论及狄喇克符号作一简述。

§5-1 态叠加原理

由前两章得知，能量这个力学量的取值与粒子所处的状态ψ有关。而对于其他力学量，我们将看到，其取值亦与所处状态有关。因此有必要先介绍状态波函数的一个基本性质，这就是状态的线性叠加原理。

由于微观粒子具有波粒二象性，波具有叠加性，因此粒子的状态就应具有波的叠加性。而状态是由波函数来描写的，故这一叠加性即可由波函数的叠加来体现。怎样叠加呢？我们说，由于描述粒子的波函数必须满足其相应的薛定谔方程，而薛定谔方程是线性的，故如果Ψ_1，$\Psi_2 \cdots \Psi_n \cdots$都是薛定谔方程的解，即有

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi_j = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi_j + U\Psi_j \quad (j = 1, 2, \cdots, n \cdots)$$

它们分别描述粒子的一些可能实现的状态，那么，它们的线性组合$\Psi = \sum_j C_j \Psi_j$（其中C_j为任意常数），也必然是其薛定谔方程的解，即有

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\sum_j C_j\Psi_j = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\left(\sum_j C_j\Psi_j\right) + U\sum_j C_j\Psi_j$$

这就是说，如果Ψ_1，Ψ_2，$\cdots$，$\Psi_n \cdots$所描述的均是微观粒子可能实现的状态，那么它们的线性叠加$\Psi = \sum_j C_j\Psi_j$所描写的也是粒子的一个可能实现的状态。这就是量子力学的态的线性叠加原理。

应该指出，经典物理学中波的叠加原理也是波的线性叠加，但与量子力学中态的线性叠加有着本质区别。在经典物

理学中两经典波叠加后，绝不会造成任何观察结果的不确定性。如二相干的平面波合成（线性叠加）后，所得的一个新的波动，其振幅是确定的。而量子力学的态线性叠加后，却会导致测量结果的不确定性。如在ψ_1下只能测得确定能值E_1，在ψ_2下测得确定能值E_2，则在其叠加态$C_1\psi_1+C_2\psi_2$下进行测量时，我们将看到，既可能测得能值为E_1亦可能测得为E_2，其测值不是确定的。此外，在经典物理学中，两个相同的波($\psi_1=\psi_2$)叠加后为强度与之不同的另外的波；而在量子力学中，如$\psi_1=\psi_2$，则$C_1\psi_1+C_2\psi_2=(C_1+C_2)\psi_1$与$\psi_1$是同一个态。

上面我们已看到，态的线性叠加原理是与薛定谔方程密切相关的。我们将进一步看到它与力学量的测量、力学量算符的性质及表象理论密切相关。可说态叠加原理是量子力学整个数学结构的重要物理基础。

§5-2　力学量的平均值及力学量算符的引入

一、力学量的平均值

由于微观粒子运动的统计规律性，测量一个与微观粒子运动相关的物理量时，一般就不象经典的宏观物理量那样可以得到确定值。如粒子的位置，在经典物理学中原则上是可确定的。但在量子力学中，由微观粒子的波动性，则其位置一般是不能确定的，而是按某种统计规律分布于空间。不过我们可求出其平均位置。设粒子处于$\Psi(\mathbf{r},t)$态中，则在t时刻其位置的平均值可表为

$$\overline{\mathbf{r}} = \frac{\iiint \mathbf{r} |\Psi|^2 \mathrm{d}\tau}{\iiint |\Psi|^2 \mathrm{d}\tau}$$

$\mathrm{d}\tau$为$\mathbf{r}$处的体元。如Ψ是归一化的，则为

$$\overline{\mathbf{r}} = \iiint \mathbf{r} |\Psi|^2 \mathrm{d}\tau \qquad (5\text{-}1)$$

同理可得与其位置有关的物理量$f(\mathbf{r})$（如势能$V(\mathbf{r})$）的平均值

$$\overline{f(\mathbf{r})} = \iiint f(\mathbf{r}) |\Psi|^2 \mathrm{d}\tau \qquad (5\text{-}1')$$

现在来看看动量的平均值。显然它是不能简单地用（5-1′）来计算的，即$\overline{\mathbf{p}} \neq \iiint \mathbf{p} |\psi|^2 \mathrm{d}\tau$。因为在量子力学中，动量不是位置的函数。这可由德布罗意关系加以说明。因为$\mathbf{p} = (h/\lambda)\mathbf{n}$，动量与波长有关，而波长是用来刻画波动在空间变化"快慢"的量，属整个波动，因此说"空间某点的波长"是无意义的，即波长不是空间坐标的函数，故动量也不应是$\mathbf{r}$的函数。动量平均值就应用动量的几率分布函数$C(\mathbf{p}, t)$来求得。$|C(\vec{\mathbf{p}}, t)|^2 \mathrm{d}\tau_p$代表$t$时刻在动量坐标空间中$\mathbf{p}$点附近，体元$\mathrm{d}\tau_p$内找到粒子的几率，动量平均值即为

$$\mathbf{p} = \iiint_{-\infty}^{\infty} |C(\mathbf{p}, t)|^2 \mathbf{p} \mathrm{d}\tau_p \qquad (5\text{-}2)$$

下面再来讨论，用$\Psi(\mathbf{r}, t)$来计算动量平均值问题。

二、力学量算符的引入

在第二章建立薛定谔方程时，曾引入动量所对应的算符$-i\hbar\nabla$，现可用它来计算$\overline{\mathbf{p}}$，即

$$\overline{\mathbf{p}} = \iiint \Psi^*(\mathbf{r}, t)(-i\hbar\nabla)\Psi(\mathbf{r}, t)\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z \quad (5\text{-}3)$$

$\mathbf{p}$的三个分量p_x、p_y、p_z的平均值即为

$$\overline{p_x} = \iiint \Psi^*(\mathbf{r}, t)\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\Psi(\mathbf{r}, t)\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$$

$$\overline{p_y} = \iiint \Psi^*(\mathbf{r}, t)\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial y}\right)\Psi(\mathbf{r}, t)\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$$

$$\overline{p_z} = \iiint \Psi^*(\mathbf{r}, t)\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial z}\right)\Psi(\mathbf{r}, t)\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$$

$$(5\text{-}4)$$

（5-3）式是否正确呢？问答是肯定的，因为我们可以证明由(5-3)式能导出(5-2)式(见习题5-1及其解)。应当注意，在求$\mathbf{r}$的平均值时由于$\mathbf{r}$与$\Psi^*\Psi$的相乘可以交换位置，即(5-1)式可写为

$$\overline{\mathbf{r}} = \iiint \Psi^*\mathbf{r}\Psi\,\mathrm{d}\tau$$

但求$\mathbf{p}$的平均值的（5-3）式，是通过动量算符$\hat{p}$（$-i\hbar\nabla$）作用到$\Psi(\mathbf{r}, t)$上而得到$\overline{\mathbf{p}}$的，故$\hat{p}$与Ψ^*、Ψ的位置不能任意交换。

可将(5-3)及(5-4)的结果推广到其任意次幂的情况，如

$$\overline{p_x^n} = \iiint \Psi^*\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)^n\Psi\,\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z \quad (5\text{-}5)$$

还可得到动能算符$\hat{T} = \frac{1}{2\mu}\left(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2\right)$及其平均值

$$\overline{T} = \iiint \Psi^*\frac{1}{2\mu}\left[\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)^2 + \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial y}\right)^2 + \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial z}\right)^2\right]\Psi\,\mathrm{d}\tau$$

$$= \iiint \Psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 \right) \Psi \, d\tau \qquad (5\text{-}6)$$

由此可得动能算符的具体形式为$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2$。而总能所对应的算符就是熟知的哈密顿算符$\hat{H} = \hat{T} + U$。

对于角动量所对应的算符，可由 $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ 及动量所对应的算符而得到，其为

$$\hat{L} = \mathbf{r} \times \hat{p}$$

它的三个分量所对应的算符，可写为

$$\begin{aligned}
\hat{L}_x &= y\hat{p}_z - z\hat{p}_y = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y} \right) \\
\hat{L}_y &= z\hat{p}_x - x\hat{p}_z = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z} \right) \qquad (5\text{-}7) \\
\hat{L}_z &= x\hat{p}_y - y\hat{p}_x = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x} \right)
\end{aligned}$$

其相应的平均值，可由$\overline{L_j} = \iiint \Psi^* \hat{L}_j \Psi \, d\tau$得到（$j = x, y, z$）。角动量算符的三个分量$\hat{L}_x$、$\hat{L}_y$、$\hat{L}_z$还可写成球极坐标的形式（取 z 方向为极轴），由（4-2）、（4-3）及（5-7）得

$$\begin{aligned}
\hat{L}_x &= i\hbar\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \\
\hat{L}_y &= i\hbar\left(-\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \qquad (5\text{-}8) \\
\hat{L}_z &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}
\end{aligned}$$

而角动量平方算符即可表为

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_y\hat{L}_x + \hat{L}_y\hat{L}_y + \hat{L}_z\hat{L}_z$$

$$= -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right] \tag{5-9}$$

由(5-9)及上章的(4-4)，即可得∇^2与$\hat{L}^2$的关系

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\hat{L}^2 \tag{5-10}$$

上面我们引入了动量、动能及角动量等力学量所对应的算符。它们的平均值可通过其算符作用到状态波函数上得到。下文还将阐述，任何力学量在实验上所观测到的一些数值信息，均可通过其算符作用到状态波函数而得到；其实在前面几章上我们已经看到，能量的取值是通过其哈密顿算符作用到状态波函数Ψ上而得到的。人们在量子力学原理的发展和完善过程中得出，各个力学量在量子力学中都表现为作用于波函数的某种算符；简言之，即在量子力学中各力学量均由其相应的算符来表示。这是量子力学的一个基本原理。

各力学量算符的具体形式，还与状态波函数的表述形式有关。如位置坐标$\mathbf{r}$它在$\psi(\mathbf{r}, t)$表达形式下，其算符的形式就是坐标$\mathbf{r}(x, y, z)$本身，但在以动量为变量的波函数$C(\mathbf{p}, t)$来表述状态的情况下，位置坐标的算符$\hat{r}$就应为$i\hbar\nabla_p$（见习题 5-12）。关于此问题还将在§5-6中介绍。

既然力学量算符是表征力学量的，那么它们就不同于一般的数学算符，它有一些特定的性质。这就是下一节所要讲的内容。

§5-3 力学量算符的性质

在讲述力学量算符的性质之前，得先了解一般算符的概念。单从数学上讲，所谓算符指的是对函数的某种运算；函数 u 经某算符作用后变为另一函数 v，即 u 经某一运算后变为 v

$$\hat{F}u = v \tag{5-11}$$

表示此一运算的符号$\hat{F}$就称为算符。例如，$\frac{d}{dx}$、$\sqrt{\ }$、x、-3等都可作为算符。$\frac{d}{dx}$表示求微商的运算，$\sqrt{\ }$表开平方运算；x、-3当它们作用到 u 上时，表其与 u 相乘。算符运算有如下规定：

一、算符相等：如算符$\hat{F}$和$\hat{G}$分别作用于任意一个函数 u 上，有$\hat{F}u = v$及$\hat{G}u = v$，即$\hat{F}u = \hat{G}u$，就说$\hat{F}$等于$\hat{G}$，表为$\hat{F} = \hat{G}$。注意，u 应是任意的，否则不能判定其相等。如 $u = x^2$，即有$\frac{d}{dx}(x^2) = 2x$，$\frac{2}{x}(x^2) = 2x$，但不能说$\frac{d}{dx}$与$\frac{2}{x}$相等。

二、算符相加：如三算符$\hat{F}$、$\hat{G}$、$\hat{M}$分别作用于任意一函数 u 上后，有

$$\hat{F}u + \hat{G}u = \hat{M}u$$

即称$\hat{F}$与$\hat{G}$的和为$\hat{M}$，表示$\hat{M} = \hat{F} + \hat{G}$。

三、算符相乘：如$\hat{F}$、$\hat{G}$、$\hat{M}$有$\hat{G}(\hat{F}u) = \hat{M}u$（$u$ 为

任意函数），则称$\hat{G}$与$\hat{F}$之积为$\hat{M}$，表为$\hat{G}\hat{F}=\hat{M}$。如$\hat{I}\hat{G}u=\hat{G}\hat{I}u=\hat{G}u$（$\hat{G}$为任意的）则称$\hat{I}$为单位算符。

必须注意，算符相加满足交换律，但一般说来，算符相乘不满足交换律，即一般说来$\hat{G}\hat{F}\neq\hat{F}\hat{G}$。如$\hat{G}\hat{F}\neq\hat{F}\hat{G}$，就称此二算符不可对易；如二算符有$\hat{G}\hat{F}=\hat{F}\hat{G}$，就称此二算符是对易的。如$\hat{G}\hat{F}=-\hat{F}\hat{G}$，则称$\hat{G}$、$\hat{F}$反对易。易证$x$与$\hat{p}_x=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$是不可对易的；而$x$与$\hat{p}_y$对易。

四、线性算符：设u_1及u_2为任意函数，对算符$\hat{F}$来说，如有下式

$$\hat{F}(C_1u_1+C_2u_2)=C_1\hat{F}u_1+C_2\hat{F}u_2 \qquad (5\text{-}12)$$

式中C_1、C_2为任意常数，则称$\hat{F}$为线性算符。显然，x、$\frac{d}{dx}$是线性的；而$\sqrt{\ }$则不是线性算符。

五、算符的本征值与本征函数：如$\hat{F}$作用于函数u，所得结果为常数λ乘同一函数，即

$$\hat{F}u=\lambda u \qquad (5\text{-}13)$$

则称λ为算符$\hat{F}$的本征值，u称为算符$\hat{F}$的本征函数。一般说来，对应于不同的本征值，算符有不同的本征函数，为强调此对应关系，我们应叙述为：u是算符$\hat{F}$属于本征值λ的本征函数。$\hat{F}u=\lambda u$称为算符$\hat{F}$的本征方程。定态薛定谔方程实际上就是哈密顿算符$\hat{H}$的本征方程。本征方程的解（求出本征值及本征函数），不仅取决于算符的性质，且还取决于函数u所应满足的边界条件。这点我们在三、四两章中就已看到了。本征值的数目可能是有限的，也可能是无

限的；在本征值为无限多个时，其本征值分布既可能是分立的，也可能是连续的。算符本征值的集合称为本征值谱。如本征值是一些分立值，则称分立谱；如其是连续分布的则称连续谱。如氢原子薛定谔方程的能值分布，在$E<0$（束缚态）时为分立谱，而在$E>0$时为连续谱。又如角动量的z分量算符$\hat{L}_z$的本征方程为$\hat{L}_z\Phi=L_z\Phi$，解得本征值为$L_z=m\hbar$，是分立谱；角动量平方算符$\hat{L}^2$（见(5-9)式）的本征值，可由（5-9）、（4-8）及（4-17）式得知其为$l(l+1)$，l为角量子数，其相应的本征函数为球谐函数Y_{lm}，即$\hat{L}^2Y_{lm}=l(l+1)Y_{lm}$。

对应于一个本征值，算符可能只有一个本征函数，也可能有几个相互独立（线性无关）的本征函数，如为n个则称n度简并。

六、厄密算符：设u和v是两个任意函数，如算符$\hat{F}$满足下列等式

$$\int u^*\hat{F}v\mathrm{d}\tau=\int(\hat{F}u)^*v\mathrm{d}\tau$$

其积分遍及所有变量的变化区域，则称算符$\hat{F}$为厄密算符。厄密算符有个重要性质，就是它的本征值是实数。我们极易证明此点。设$\hat{F}$是厄密的，令λ为本征值，u为其本征函数，则

$$\lambda\int u^*u\mathrm{d}\tau=\int u^*\hat{F}u\mathrm{d}\tau=\int(\hat{F}u)^*u\mathrm{d}\tau$$
$$=\lambda^*\int u^*u\mathrm{d}\tau \qquad (5-14)$$

由此所得$\lambda=\lambda^*$，即λ是实数。

下一节我们将要讲到，任何力学量的可能测得的值只能是其算符的本征值，决不会测得其本征值以外的值。而可能

测到的值只能实数，即力学算符的本征值必须是实数。这样，我们就得出，力学量的算符必须是厄密算符。另外，为满足叠加原理的要求，力学算符还需是线性的。我们在有简并的情况下来认识此点。设Ψ_1和Ψ_2都是算符$\hat{F}$的本征态，同属一个本征值λ，由叠加原理，$C_1\Psi_1+C_2\Psi_2$也属于λ的本征态(C_1、C_2为常数)，而这只能在$\hat{F}$是线性算符时才可能

$$\hat{F}(C_1\Psi_1+C_2\Psi_2)=C_1\hat{F}\Psi_1+C_2\hat{F}\Psi_2$$
$$=C_1\lambda\Psi_1+C_2\lambda\Psi_2=\lambda(C_1\Psi_1+C_2\Psi_2) \quad (5\text{-}15)$$

如算符$\hat{F}$不是线性的，就得不到此结论。综上所述，我们得出一个结论，即表示力学量的算符必须是线性厄密算符，如$\hat{p}_x=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$。

§5-1 对易关系与同时测量问题

一、力学量有确定测值的条件

前面所讲的力学量的平均值，应该是在同一条件下对力学量进行多次测量的结果。所谓同一条件下的多次测量，指的是在相同设备的相同安装状态下，对许多相同的物理体系进行的测量，而不是对一个体系进行反复测量，因为微观体系经测量后，一般说来是要改变状态的，这样就得不到原状态下的平均值。现以线偏振光的光子通过偏振片（下称晶片）的实验来说明此问题。实验表明，当偏振光的光子的振动方向（电矢量方向）与晶片的偏振化方向平行时（此状态表为$\psi_{//}$），此光子一定能通过晶片；当光子的偏振方向与晶片的偏振化方向垂直时（此状态表为$\psi_{\perp}$）则光子将被吸收，绝对不能通过晶片。而当光子在入射晶片前（测量前）的偏振方向

与晶片的偏振化方向成α角时（其状态表为ψ_α，$\alpha\neq0$及$\frac{\pi}{2}$），则其一光子入射晶片（单次测量）的结果，有两种可能性，要么被吸收，要么通过，但不能断定每个单次测量的结果是两种中的哪一种。假如有一光子通过了晶片，则其状态就由ψ_α变为$\psi_{//}$了；如再用原偏振化方向的晶片对之进行测量（反复测量），则就一定通过晶片，这不能算作原状态ψ_α下的测量。而多次测量则不同，多次测量中的任意一次测量，其光子均处于相同的状态ψ_α下，每个单次测量的结果虽不能断定，但多次测量的统计规律得出，光子通过晶片的几率为$\cos^2\alpha$，被吸收的几率为$\sin^2\alpha$，测量后的状态变为$\psi_{//}$或$\psi_\perp$。

多次测量的概念清楚后，我们就能从理论上来认识力学量有确定测值的条件。还是从平均值谈起。当体系处于态$\Psi(\mathbf{r},t)$时，对力学量F进行多次测量而得的平均值，由$\overline{F}=\int\Psi^*\hat{F}\Psi\,d\tau$表出。为进一步分析此平均过程，我们讨论每次测量结果与平均值$\overline{F}=\lambda$间的偏差。设多次测量力学量F所得的结果为F_1，F_2，$\cdots F_n$，则第i次测量结果F_i与平均值λ的偏差$\Delta F_i=F_i-\lambda$。多次测量中，这偏差有正有负，平均为零：$\overline{\Delta F}=\overline{(F-\lambda)}=\overline{F}-\lambda=\lambda-\lambda=0$，故无法据此估计偏离情况。在一般状态下，多次测量结果与平均值λ的偏离情况用其平方偏差$(\Delta F)^2=(F-\lambda)^2$的平均值（均方偏差）$\overline{(F-\overline{F})^2}$来进行讨论。按平均值计算式及厄密算符性质，有

$$\overline{(\Delta F)^2}=\overline{(F-\lambda)^2}=\int\Psi^*(\hat{F}-\lambda)^2\Psi\,d\tau$$

$$=\int\Psi^*(\hat{F}-\lambda)[(\hat{F}-\lambda)\Psi]d\tau$$

$$=\int[(\hat{F}-\lambda)\Psi]^*[(\hat{F}-\lambda)\Psi]\mathrm{d}\tau$$

$$=\int|(\hat{F}-\overline{F})\Psi|^2\mathrm{d}\tau\geqslant 0 \qquad (5\text{-}16)$$

由上式知，$\overline{\Delta F^2}=0$的充要条件为$(\hat{F}-\lambda)\Psi=0$。而均方偏差为零，就意味着每次测值与平均值的偏差均为零，即每次测量的值相同（确定测值）。这样就得出，任一力学量F有确定测值的充要条件是$\hat{F}\Psi=\lambda\Psi$，即Ψ所表示的状态是力学量$\hat{F}$的本征态。这一结论亦可这样描述，当且仅当体系处于力学量的本征态时，才能有确定测值，且必定是此态所属的本征值。

当体系所处的态Ψ不是力学量F的本征态时，则就不能有确定测值，而某次测量的结果只能是$\hat{F}$所有本征值的一个，但不确定是那一个本征值；$\hat{F}$的每个本征值在测量中以一定几率出现。这可由下述讨论看出。

设ψ_i和ψ_j分别是力学量$\hat{F}$的两个不同本征值F_i和F_j的本征函数（归一化的），则可证明

$$\int\psi_i\psi_j\mathrm{d}\tau=\delta_{ij} \qquad (5\text{-}17)$$

（δ_{ij}表示，$i\neq j$时$\delta_{ij}=0$；$i=j$时$\delta_{ij}=1$）这就是力学算符的本征函数的正交性（证明见习题 5－8 的解）。设体系所处状态ψ不是$\hat{F}$的本征态，由叠加原理，ψ即可由$\hat{F}$的整个本征函数系表出：$\psi=\sum_i C_i\psi_i$，展开系数$C_i=\int\psi_i^*\psi\mathrm{d}\tau$。由（5－17）式及$\hat{F}$的线性厄密性，即得$\psi$态下测$\hat{F}$时的平均值

$$\overline{F}=\int\psi^*\hat{F}\psi\mathrm{d}\tau=\int\left(\sum_j C_j\psi_j\right)^*\hat{F}\left(\sum_i C\ \psi\ \right)\mathrm{d}\tau$$

$$=\sum_{ij}C_j^*\ C_i\int\psi_j^*\hat{F}\psi_i\mathrm{d}\tau$$

$$=\sum_{ij} C_j^* C_i F_i \delta_{ij} = \sum_i |C_i|^2 F_i \qquad (5\text{-}18)$$

用类似的计算可得$\sum_i |C_i|^2 = 1$。（5-18）式中的 F_i 为$\hat{F}$的本征值。由几率求平均值的法则可看出（5-18）式的含义：在非本征态ψ下，力学量F的可能测值均为$\hat{F}$的本征值；而测得某本征值 F_i 的几率为$\psi=\sum_i C_i\psi_i$中相应系数 C_i 的模平方$|C_i|^2$。限于篇幅，上述讨论仅在分立本征值谱情况下进行，但所得结论对连续谱情况仍成立。

二、对易关系和两力学量同时测量问题

1．对易关系：如两算符$\hat{A}$、$\hat{B}$满足$\hat{A}\hat{B}=\hat{B}\hat{A}$，则$\hat{A}$、$\hat{B}$可对易；如$\hat{A}\hat{B}\neq\hat{B}\hat{A}$，则说$\hat{A}$、$\hat{B}$是不可对易的。为书写简便起见，常引进符号

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \qquad (5\text{-}19)$$

$\hat{A}$、$\hat{B}$可对易即表为$[\hat{A}, \hat{B}]=0$；如不可对易即表为$[\hat{A}, \hat{B}]\neq 0$。由（5-19）式，不难推得下述结果

$$\begin{aligned}
&[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}] \\
&[\hat{A}, \hat{B}+\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}] \qquad (5\text{-}20) \\
&[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B}
\end{aligned}$$

我们能够推出一些力学量间的对易关系，例如$[\hat{x}, \hat{p}_x]=i\hbar$，$[y, p_x]=0$，$[\hat{L}_x, \hat{L}_y]=i\hbar\hat{L}_z$及$[\hat{L}^2, \hat{L}_x]=0$，（参见习题5-9）。

2．两力学量同时测得确定值的条件：上面已讲过，当体系处于力学量$\hat{F}$的本征态时，则对F进行测量时，必有确定测值。显然，如果态ψ同时是两个力学算符$\hat{F}$与$\hat{G}$的本征态，则在此共同本征态下，$\hat{F}$和$\hat{G}$必能同时测得确定值。进而言之，如$\hat{F}$和$\hat{G}$的共同本征函数ψ_{ij}不止一个，而且其集合

组成一个完备系（即任意波函数ψ均可由此完备系的函数展开：$\psi=\sum_i C_i\psi_i$），则$\hat{F}$与$\hat{G}$对易，即$[\hat{F},\ \hat{G}]=0$。证明如下：

设ψ为任一波函数，因ψ_{ij}组成完备系，而ψ_{ij}又是$\hat{F}$和$\hat{G}$的共同本征函数，必有$\hat{F}\psi_{ij}=F_i\psi_{ij}$和$\hat{G}\psi_{ij}=G_j\psi_{ij}$，则必有

$$\psi=\sum_{ij}C_{ij}\psi_{ij}$$

$$(\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F})\psi=\sum_{ij}C_{ij}(F_iG_j-G_jF_i)\psi_{ij}=0$$

因为ψ为任意的，必有$\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F}=[\hat{F},\ \hat{G}]=0$。

其逆定理也成立，即如$\hat{F}$和$\hat{G}$可对易，则它们有共同本征函数系，此函数系是完备的（其证明见习题5-12的解答）。

综上所述，两力学算符若有共同本征函数，则在其共同本征态下两力学量均有确定测值。而两算符有完备的共同本征函数系的充要条件是这两算符可以对易。

如$\hat{L}^2$与$\hat{L}_z$可对易，它们有一个共同本征态$Y_{lm}(\theta,\ \varphi)$，在这个态下二者可同时测得确定值，分别为相应的本征值$l(l+1)\hbar^2$和$m\hbar$。

§5-5 测不准关系

如两力学算符$\hat{F}$、$\hat{G}$不可对易，则一般说来就不能同时具有确定测值，则在某态下对之进行测量，就将产生偏差。现以一例来说明二力学量偏差的关系。业已知道，$\hat{x}$和$\hat{p}_x$是不可对易的。现考察在谐振子基态$\psi_0=(\alpha^2/\pi)^{1/4}e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}$下

来测量 x 和p_x时，所产生的均方误差$\overline{\Delta x^2}$和$\overline{\Delta p^2}$， 为$\overline{\Delta x^2}=\int\psi_0^*(x-\overline{x})^2\psi_0 dx$和$\overline{\Delta p^2}=\int\psi_0^*(\hat{p}_x-\overline{p}_x)^2\psi dx$。而因，$\overline{x}=\int_{-\infty}^{\infty}\psi_0^* x\psi_0 dx=0$ 及 $\overline{p}=\int_{-\infty}^{\infty}\psi_0^*(-i\hbar\frac{d}{dx})\psi_0 dx=0$（因二积分被积函数为奇函数），则有

$$\overline{\Delta x^2}=\int_{-\infty}^{\infty}\psi_0^* x^2\psi_0 dx=\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}x^2 e^{-\alpha^2x^2}dx$$

$$=\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\infty}x^2 e^{-\alpha^2x^2}dx=\frac{1}{2\alpha^2} \tag{5-21}$$

$$\overline{\Delta p_x^2}=\int_{-\infty}^{\infty}\psi_0^*(-\hbar^2\frac{d^2}{dx^2})\psi_0 dx$$

$$=\frac{2\alpha^3}{\sqrt{\pi}}\hbar^2\int_0^{\infty}(e^{-\alpha^2x^2}-\alpha^2x^2e^{-\alpha^2x^2})dx$$

$$=\frac{1}{2}\alpha^2\hbar^2 \tag{5-22}$$

上两式均用了积分公式$\int_0^{\infty}e^{-x^2}dx=\sqrt{\pi}/2$。由此二式即得$\overline{\Delta x^2}\ \overline{\Delta p^2}=\hbar^2/4$，如令$\Delta x=\sqrt{\overline{\Delta x^2}}$，$\Delta p_x=\sqrt{\overline{\Delta p_x^2}}$，则就有$\Delta x\Delta p_x=\hbar/2$；而在谐振子的其他状态，可得$\Delta x\Delta p_x>\hbar/2$。因此，一般可表示为：$\Delta x\Delta p\geqslant\hbar/2$，由此不等式可以看出，$x$ 坐标和动量的 x 分量p_x不能同时测得准确数值；如 x 的不确定度较小，则p_x的偏差就较大。上述不等式虽是特殊情况得出的，但它是普遍成立的，而且还有相应的关系式：$\Delta y\Delta p_y\geqslant\hbar/2$，$\Delta z\Delta p_z\geqslant\hbar/2$。这三个不等式就是著名的测不准关系式（坐标及动量的）。

前面已讲过，对于任二不可对易的力学量，均不能同

时测得准确值，就将产生偏差，应该指出此偏差（不确定度）不是仪器及人为因素产生的，而是微观粒子的波粒二象性的必然结果。可以严格证明，如二力学量所相应的算符$\hat{F}$和$\hat{G}$不对易，即$[\hat{F},\ \hat{G}]=i\hat{K}$，则其均方偏差$\overline{(\Delta\hat{F})^2}$和$\overline{(\Delta\hat{G})^2}$不能同时为零，且应满足下述测不准关系式

$$\overline{(\Delta\hat{F})^2}\cdot\overline{(\Delta\hat{G})^2}\geqslant\frac{\overline{K}^2}{4} \qquad (5\text{-}23)$$

证明：考虑下述这个明显成立的不等式

$$I(\xi)=\int|(\xi\Delta\hat{F}+i\Delta\hat{G})\psi|^2d\tau\geqslant0 \qquad (5\text{-}24)$$

其中ψ为任意波函数，ξ为任意实参数。将不等式左端展开（注意$\Delta\hat{F}$，$\Delta\hat{G}$的厄密性），有

$$\begin{aligned}I(\xi)&=\int[(\xi\Delta\hat{F}+i\Delta\hat{G})\psi]^*[(\xi\Delta\hat{F}+i\Delta\hat{G})\psi]d\tau\\&=\int[\xi(\Delta\hat{F}\psi)^*-i(\Delta\hat{G}\psi)^*][\xi(\Delta\hat{F}\psi)+i(\Delta\hat{G}\psi)]d\tau\\&=\xi^2\int\psi^*(\Delta\hat{F})^2\psi d\tau+i\xi\int\psi^*(\Delta\hat{F}\,\Delta\hat{G}-\Delta\hat{G}\,\Delta\hat{F})\psi d\tau\\&\quad+\int\psi^*(\Delta\hat{G})^2\psi d\tau\end{aligned} \qquad (5\text{-}25)$$

而由$[\hat{F},\ \hat{G}]=i\hat{K}$，极易得到

$$\begin{aligned}[\hat{F},\ \hat{G}]&=[\hat{F}-\overline{F},\ \hat{G}-\overline{G}]=[\Delta\hat{F},\ \Delta\hat{G}]\\&=i\hat{K}\end{aligned} \qquad (5\text{-}26)$$

将（5-26）代入（5-25）式，并注意到平均值公式，得

$$I(\xi)=\overline{(\Delta\hat{F})^2}\xi^2-\overline{K}\xi+\overline{(\Delta\hat{G})^2}\geqslant0 \qquad (5\text{-}27)$$

对于任意实数ξ，都要求$I(\xi)\geqslant0$，必须要求

$$\overline{(\Delta\hat{F})^2}\cdot\overline{(\Delta\hat{G})^2}\geqslant\frac{\overline{K}^2}{4}$$

（证毕）

如以ΔF及ΔG表示均方根偏差$\sqrt{\overline{(\Delta F)^2}}$及$\sqrt{\overline{(\Delta G)^2}}$可简表为

$$\Delta F \Delta G \geqslant \frac{1}{2} \overline{K} \qquad (5-28)$$

上面所述的坐标x与动量分量p_x的测不准关系，只是其中一个例子。由$(\hat{x}, \hat{p}_x) = i\hbar$及（5-28）式，即可得：

$\Delta x \Delta p_x \geqslant \frac{\hbar}{2}$。

不过需要指出，时间与能量的测不准关系：$\Delta t \Delta E \geqslant \hbar/2$，虽然其形式酷似（5-28）式，但其物理意义迥然不同。在非相对论中时间t不是力学变量，而只是一个参量，故测不准关系中的Δt就不表示测量的均方根偏差，故$\Delta t \Delta E \geqslant \hbar/2$只能表示能量这个动力学变量取值的不确定度$\Delta E$与表征体系改变率的时间间隔$\Delta t$的关系。由于$t$不是力学量，故也就谈不上时间$t$和某力学量对易与否的问题，因此$t$与$E$的测不准关系就不能由（4-28）导出，而应由其他方式导出（习题5-14）。

用测不准关系可对线性谐振子的零点能予以说明。振子的平均能量应为

$$\overline{E} = \frac{\overline{p^2}}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2\overline{x^2} \qquad (5-29)$$

而由于$\overline{x} = 0$和$\overline{p} = 0$（参见习题5-2及解），即有$\Delta x = x - \overline{x} = x$和$\Delta p = p - \overline{p} = p$，故$\overline{x^2} = \overline{(\Delta x)^2}$和$\overline{p^2} = \overline{(\Delta p)^2}$，将此等式代入（5-29）式后能量平均值即为

$$\overline{E} = \frac{\overline{(\Delta p)^2}}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2\overline{(\Delta x)^2} \qquad (5-30)$$

由测不准关系知，$\overline{(\Delta p)^2}$和$\overline{(\Delta x)^2}$不能同时为零，因而$\overline{E}$的最小值也不能为零，而必须是有限正值。为求$\overline{E}$的最小值，在测不准关系中取等号，即$\overline{(\Delta p)^2} = \hbar^2/4\overline{(\Delta x)^2}$，代入（5-30）式后，可得

$$\overline{E} = \frac{\hbar^2}{8\mu} \cdot \frac{1}{\overline{(\Delta x)^2}} + \frac{1}{2}\mu\omega^2\overline{(\Delta x)^2} \qquad (5\text{-}31)$$

将此式对$\overline{(\Delta x)^2}$求最小值，即可得$\overline{E}$最小值为$\frac{1}{2}\hbar\omega$。这就是谐振子基态能量，称为零点能。谐振子具有有限的零点能是粒子波动性最独特的表现之一，从实验上证实它的存在有很大意义。首先在实验上发现零点能是低温下X射线在晶体中的散射试验。如无零点能，在$T\to 0$时晶格就无振动，则X射线与晶格的相互作用以及散射是不会发生的，而实验否定了此点，证实了零点能的存在。

§5-6 表象理论简介

前几节中叙述了量子力学的一些基本原理及力学量间的一些关系。在这些叙述中，体系的态是以坐标为变量的波函数来描写的，而力学量以作用在这种波函数上的算符来表示。量子力学中态和力学量的具体表述方式称为表象。前面我们采用的表象称为坐标表象，波函数为$\Psi(\mathbf{r}, t)$，力学量$Q(\mathbf{r}, \mathbf{p})$用算符$\hat{Q}(\mathbf{r}, -i\hbar\nabla)$表示。但表述方式（表象）非此一种，还可用其他变量的函数作为波函数来描写体系的态，即还有另外的表象。本节将简要叙述，坐标表象与其他表象的关系及由一种表象（态及算符）变换到另一表象的方法。

一、态的表象

如体系的态用波函数$\Psi(\mathbf{r}, t)$描写称为坐标表象，但它还可用另外的方式来描写。设一力学量的算符$\hat{Q}$具有分立本征值Q_1，Q_2，$\cdots Q_n\cdots$，对应的本征函数为$u_1(\mathbf{r})$，$u_2(\mathbf{r})$，$\cdots u_n(\mathbf{r})\cdots$，并组成正交归一完备函数系，则$\Psi(\mathbf{r}, t)$可按$\{u_n(\mathbf{r})\}$展开

$$\Psi(\mathbf{r}, t)=\sum_n C_n(t)u_n(\mathbf{r}) \tag{5-32}$$

其中

$$C_n(t)=\int\Psi(\mathbf{r}, t)u_n^*(\mathbf{r})\mathrm{d}\tau \tag{5-33}$$

由§5-4知，$C_n(t)$的物理意义是：体系处于$\Psi(\mathbf{r}, t)$所描述的态下，测得力学量$\hat{Q}$为Q_n的几率应为$|C_n(t)|^2$。（5-32）和（5-33）把这一组系数$\{C_n(t)\}=C_1(t)$，$C_2(t)$，$\cdots C_n(t)\cdots$与$\Psi(\mathbf{r}, t)$联系起来了，因此我们也就可用这组系数$\{C_n(t)\}$代替$\Psi(\mathbf{r}, t)$来描写该状态。我们也就可将$\{C_n(t)\}$称为该状态在Q表象中的波函数。如$\hat{Q}$为能量算符$\hat{H}$，体系的能值为E_1，E_2，$\cdots E_n$，相应的本征函数系为$\{\psi_n(\mathbf{r})\}$，即可将$\Psi(\mathbf{r},t)$展成：$\Psi(\mathbf{r},t)=\sum\limits_n C_n(t)\psi_n(\mathbf{r})$。

在态$\Psi(\mathbf{r}, t)$下测得能值为E_n的几率为$|C_n(t)|^2$。显然，这组系数$\{C_n(t)\}$可代替$\Psi(\mathbf{r}, t)$来描述该状态。$\{C_n(t)\}$即为该态在H表象（能量表象）中的波函数。

从上述内容可看出，这种表象概念与几何学中坐标系的概念相似。在几何学中，空间的一个矢量**A**，可在一个坐标系中用三个分量（A_1，A_2，A_3）来描写，也可用它在另一坐标系中的三个分量（A_1'，A_2'，A_3'）来描写。与此类似，在量子力学中，可将态Ψ看成一个矢量——态矢量，选取一

个特定的Q表象，就相当于选取一特定的坐标系；Q表象中的本征函数u_1，u_2，$\cdots u_n$为这一表象中的基矢，这相当于坐标系中的单位矢i，j，k；波函数$\{C_n(t)\}$是态矢量在Q表象中各基矢"方向"的分量，相应于几何学中的坐标分量。在几何学中矢量的三个空间分量是可表示该矢量的，在量子力学中态矢在某表象中各基矢"方向"的分量的集合也就可表示态矢。

上述讨论是基于力学量Q只有分立本征值的情况，现来看一下Q的本征值为连续谱的情况。设$\hat{Q}$的全部本征值Q_λ组成连续谱（λ可连续变化），对应的本征函数为$u_\lambda(\mathbf{r})$，则$\Psi(\mathbf{r},\ t)$按u_λ的展开式可表为

$$\Psi(\mathbf{r},\ t)=\int C_\lambda(t)u_\lambda(\mathbf{r})\mathrm{d}\lambda \qquad (5\text{-}34)$$

可看出此式与（5-32）相似，只要将n换为连续变量λ，把对n的求和号$\sum\limits_n$换成对λ的积分$\int \mathrm{d}\lambda$，即由（5-32）的形式变为（5-34）了。须指出这种类比似的推广，还涉及到连续谱本征函数的正交归一化问题。限于篇幅，本书将不对此作严格而详细的讨论，仅指出u_λ的正交"归一化"可用δ函数来表示（关于δ函数参见附录三），即

$$\int u^*_{\lambda'}(\mathbf{r})u_\lambda(\mathbf{r})\mathrm{d}\tau=\delta(\lambda'-\lambda)=\begin{cases}0, & \lambda'\neq\lambda\\ \infty, & \lambda'=\lambda\end{cases} \qquad (5\text{-}35)$$

对δ函数而言，还有一重要性质（附录三），即

$$\int_{-\infty}^{\infty}\delta(x-a)f(x)\mathrm{d}x=f(a)$$

这样，（5-34）中的$C_\lambda(t)$即可表为

$$C_\lambda(t)=\int_{-\infty}^{\infty}\Psi(\mathbf{r},t)u^*_\lambda(\mathbf{r})\mathrm{d}\tau \qquad (5\text{-}36)$$

因此

$$\int \Psi(\mathbf{r},t)u_\lambda^*(\mathbf{r})\mathrm{d}\tau = \int\left[\int C_{\lambda'}(t)u_{\lambda'}(\mathbf{r})\mathrm{d}\lambda'\right]u_\lambda^*(\mathbf{r})\mathrm{d}\tau$$

$$= \int C_{\lambda'}(t)\left[\int u_{\lambda'}(\mathbf{r})u_\lambda^*(\mathbf{r})\mathrm{d}\tau\right]\mathrm{d}\lambda$$

$$= \int C_{\lambda'}\delta(\lambda'-\lambda)\mathrm{d}\lambda = C_\lambda(t)$$

这$C_\lambda(t)$就是Q表象中的波函数。动量表象即属此类。考虑一维的情况下，动量$\hat{p} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$的本征函数是(见习题5-5的解)

$$\psi_p(x) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}e^{\frac{i}{\hbar}px}$$

p是在$(-\infty, \infty)$范围连续取值的本征值。这样，体系的任意状态$\Psi(x, t)$以$\psi_p(x)$为基矢的展开式为

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\int C(p, t)e^{\frac{i}{\hbar}px}\mathrm{d}p \quad (5\text{-}37)$$

而动量表象的波函数$C(p, t)$即为

$$C(p, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\int \Psi(x,t)e^{\frac{i}{\hbar}px}\mathrm{d}x \quad (5\text{-}38)$$

二、算符的表象

既然在不同表象中，态的波函数的形式不同，那么作用于波函数上的力学量的算符的形式也就与表象的选取有关了。兹讨论如下。

设在x表象中，力学量G的算符表为$\widehat{G}\left(x, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right)$，当它作用于波函数$\Psi(x, t)$后，得一新波函数

$$\Phi(x, t)=\widehat{G}(x, -i\hbar\frac{\partial}{\partial x})\Psi(x, t) \qquad (5\text{-}39)$$

并设在Q表象中，波函数$\Psi(x, t)$和$\Phi(x, t)$分别表为$(a_1(t), a_2(t), \cdots a_n(t)\cdots)$和$(b_1(t), b_2(t), \cdots b_n(t)\cdots)$，即

$$\Psi(x, t)=\sum_n a_n(t)u_n(x) \qquad (54\text{-}0)$$

$$\Phi(x, t)=\sum_n b_n(t)u_n(x) \qquad (5\text{-}41)$$

式中$u_n(x)$为$\widehat{Q}$的本征函数。将此二式代入(5-39)得

$$\sum_n b_n(t)u_n(x)=\sum_n a_n(t)\widehat{G}(x, -i\hbar\frac{\partial}{\partial x})u_n(x)$$

以$u_m^*(x)$乘上式，再对整个空间积分，并注意到$u_n(x)$的正交归一性，其结果为

$$b_m(t)=\sum_n a_n(t)\int u_m^*(x)\widehat{G}(x, -i\hbar\frac{\partial}{\partial x})u_n(x)\mathrm{d}x \qquad (5\text{-}42)$$

令$G_{mn}=\int u_m^*(x)\widehat{G}(x, -i\hbar\frac{\partial}{\partial x})u_n(x)\mathrm{d}x$，则(5-42)式可写为

$$b_m(t)=\sum_n G_{mn}a_n(t) \quad (m=1,2,3,\cdots) \qquad (5\text{-}43)$$

(5-43)式表示，在Q表象中态Φ的波函数$\{b_n(t)\}$是由$\{G_{mn}\}$作用到态Ψ的波函数$\{a_n(t)\}$而得到的。这就意味着不同下标m，n的所有元素的集合$\{G_{mn}\}$就是算符$\widehat{G}$在

Q表象中的表示。用线性代数的知识可将（5-43）式写为矩阵形式

$$\begin{pmatrix} b_1(t) \\ b_2(t) \\ \vdots \\ b_n(t) \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} \cdots G_{1n} \cdots \\ G_{21} & G_{22} \cdots G_{2n} \cdots \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots\cdots\cdots \\ G_{n1} & G_{n2} \cdots G_{nn} \cdots \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots\cdots\cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \\ \vdots \end{pmatrix} \qquad (5\text{-}44)$$

具体说来矩阵$[G_{mn}]$就是Q表象中算符$\hat{G}$的表示。

类此，可得$\hat{Q}$的本征值为连续谱时算符的表示。以坐标算符$\hat{x}$在动量表象中的表示为例对此加以说明。在坐标表象中坐标算符$\hat{x}$就是其本身x，而动量$\hat{p} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$的本征函数为 $\psi_p(x) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} e^{\frac{i}{\hbar}px}$，故$x\psi_p(x) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial p}\psi_p(x)$。可得$\hat{x}$在动量表象中的表示

$$\hat{x} = \int \psi_p^*(x) x\, \psi_{p'}(x) dx = -i\hbar\frac{\partial}{\partial p'}\int \psi_p^* \psi_{p'} dx \qquad (5\text{-}45)$$

ψ_p的归一化用δ函数表示。由δ函数的性质，可得$\hat{x} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial p}$，如考虑三维情况可表为$\hat{x} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial p_x}$。

§5-7 狄喇克符号

由于狄喇克符号运算简捷且可不必涉及具体表象，故常为量子力学的理论表述所采用。在固体物理及量子化学论文

中也常出现，故有必要介绍它。限于篇幅，只作扼要介绍。

一、右矢及左矢

量子力学体系的一切可能状态构成了一个完备空间，这一空间是一抽象的线性空间。这空间的矢量用一个叫做右矢的符号$|\rangle$表示。若要标志某个特定的态，可在$|\rangle$内标上一个记号。如$|\psi\rangle$表示波函数ψ描述的状态。对于本征态，常用本征值或相应的量子数标在右矢内。如$|E_n\rangle$或$|n\rangle$表示能量的本征态，$|lm\rangle$表示（$\hat{l}^2$，$\hat{l}_z$）的共同本征态，$|p'\rangle$表示动量的本征态（本征值为p'）。与$|\rangle$相应，左矢$\langle|$表示共轭空间的一个抽象矢量。如$\langle\psi|$是$|\psi\rangle$的复共轭矢量；$\langle x'|$是$|x'\rangle$的复共轭。

态矢量空间是一种线性复矢量空间。右矢与右矢，左矢与左矢可以相加，但右矢不能与左矢相加。左矢与右矢可以相乘，即所谓标积。矢量$|\psi\rangle$与$|\varphi\rangle$的标积用$|\varphi\rangle$的共轭$\langle\varphi|$与$|\psi\rangle$相乘，表为$\langle\varphi|\psi\rangle$，故有$\langle\varphi|\psi\rangle^* = \langle\psi|\varphi\rangle$。若$\langle\varphi|\psi\rangle = 0$，则称$|\psi\rangle$与$|\varphi\rangle$正交。若$|\varphi\rangle$是归一化矢量则$\langle\varphi|\varphi\rangle = 1$。如$\hat{F}$的本征态是正交归一的，则$\langle F_k|F_j\rangle = \delta_{kj}$。连续谱本征态的正交"归一"性可用$\delta$函数表示。如坐标表象基矢$\langle x'|x''\rangle = \delta(x'-x'')$；动量表象：$\langle p'|p''\rangle = \delta(p'-p'')$。

二、态矢在具体表象中的表示

上述内容中态的表示还是一个抽象矢量，尚未涉及具体的表象。现讨论态矢在具体表象中的表示。设F表象的基矢为$|k\rangle$，任意态矢$|\psi\rangle$可用$|k\rangle$来展开

$$|\psi\rangle = \sum_k a_k|k\rangle \tag{5-46}$$

据基矢的正交归一性可得$a_k = \langle k|\psi\rangle$，它表示$|\psi\rangle$在基矢上

的投影，这样就有

$$|\psi\rangle=\sum_k\langle k|\psi\rangle|k\rangle=\sum_k|k\rangle\langle k||\psi\rangle \tag{5-47}$$

由于（5-47）中的$|\psi\rangle$是任意的，因此有$\sum_k|k\rangle\langle k|\equiv 1$。对于连续谱的情况，以$x$表象来说明。$x$表象的基矢为$|x\rangle$，则任意态矢$|\psi\rangle$可表为

$$|\psi\rangle=\int|x\rangle\langle x|\psi\rangle \mathrm{d}x \tag{5-48}$$

在具体表象中，两矢量的标积就可表为

$$\langle\varphi|\psi\rangle=\sum_j\sum_k\langle\varphi|j\rangle\langle j|k\rangle\langle k|\psi\rangle=\sum_k\langle\varphi|k\rangle\langle k|\psi\rangle \tag{5-49}$$

令$a_k=\langle k|\psi\rangle$，$b_k^*=\langle k|\varphi\rangle^*=\langle\varphi|k\rangle$，则$\langle\varphi|\psi\rangle=\sum_k b_k^* a_k$。对于连续谱的情况仍以$x$表象为例。由（5-48）式可知波函数$\psi(x)$相当于$\langle x|\psi\rangle$，标积可如下计算

$$\langle\varphi|\psi\rangle=\int \mathrm{d}x\langle\varphi|x\rangle\langle x|\psi\rangle=\int\varphi^*(x)\psi(x)\mathrm{d}x \tag{5-50}$$

至于算符对态的作用可由此作一简要叙述。$|\psi\rangle$经$\hat{Q}$作用后变为$|\varphi\rangle$，表为$|\varphi\rangle=\hat{Q}|\psi\rangle$。薛定谔方程即可表为$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle=\hat{H}|\psi\rangle$，而它在具体的表象（如$Q$表象）中的表示，可由$Q$表象的基矢$|k\rangle$通过$a_k=\langle k|\psi\rangle$及$H_{kj}=\langle k|\hat{H}|j\rangle$而得

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle k|\psi\rangle=\langle k|\hat{H}|\psi\rangle=\sum_j\langle k|\hat{H}|j\rangle\langle j|\psi\rangle$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}a_k=\sum_j H_{kj}a_j \tag{5-51}$$

此即薛定谔方程在$\hat{Q}$表象中的表示。

小　结

本章主要讲述了量子力学的一些基本概念及基本假设（原理）。现将已讲述过的量子力学的基本假设，归纳于下：

一、微观体系的状态由波函数Ψ所完全描写。归一化波函数的平方$|\Psi(\mathbf{r},t)|^2$给出了t时刻在$\mathbf{r}$点附近找到粒子的几率密度。波函数在其变量变化的全部区域内应单值、有界、连续。

二、量子力学中，每个力学量Q用一线性厄密算符$\hat{Q}$表示。而$\hat{Q}$的本征方程$\hat{Q}u=\lambda u$所决定的所有本征值λ的集合，就是相应的力学量Q在微观体系中所有可能取值，亦即实验中的所有可能测值。如体系在$\hat{Q}$的属于本征值λ_n的本征态u_n中，则Q有确定取值λ_n；如体系处于任意状态ψ，则力学量Q有各种可能值，其中取本征值λ_n的几率为$\left|\int u_n^*\psi d\tau\right|^2$。

三、状态的线性叠加原理。

四、微观体系的状态随时间的改变由含时薛定谔方程$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\hat{H}\Psi$所决定。

再加上下章将要讲到的全同性原理，就构成了非相对论量子力学的公理系统。整个量子力学的内容都是在这些假设的基础上展开的。因而上述归纳不仅可作本章结语且可作为量子力学理论的概述。不过应指出，量子力学的基本假设有

不同的表述方式，上述方式是以坐标表象为基础的一种表述。另外，有的表述未将叠加原理列入，因其已含于另外的假设中了，但为强调其重要性本书也将它单独列为基本假设。

本章还简介了表象理论和狄喇克符号。

习　题

5-1　据付立叶变换理论，可将动量几率分布函数$C(\mathbf{p}, t)$表为

$$C(\mathbf{p}, t)=(2\pi\hbar)^{3/2}\int_{-\infty}^{\infty}\Psi(\mathbf{r}, t)e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}\,d\tau$$

由其逆变换，亦可将波函数$\Psi(\mathbf{r}, t)$表为

$$\Psi(\mathbf{r}, t)=(2\pi\hbar)^{3/2}\int_{-\infty}^{\infty}C(\mathbf{p}, t)e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}\,d\tau_p\quad。$$

试证，（1）如$\Psi(\mathbf{r},t)$是归一化的，则$C(\mathbf{p}, t)$也是归一化的；（2）$\int_{-\infty}^{\infty}C^*(\mathbf{p},t)\mathbf{p}C(\mathbf{p},t)d\tau_p=\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^*(\mathbf{r}, t)(-i\hbar\nabla)\Psi\,d\tau$。

5-2　试求氢原子基态时的$\overline{r}$及势能平均值。试求一维线性谐振子基态时的$\overline{x}$和$\overline{p}$。

5-3　证明对于库仑场$\overline{T}=-E$，$\overline{U}=2E$。

5-4　求算符$\hat{A}=-e^{ix}\dfrac{d}{dx}$的本征函数。

5-5　求动量算符的本征函数。

5-6　对于一维运动，求$\hat{p}+x$的本征函数和本征值。进而求$(\hat{p}+x)^2$的本征值。

5-7　试判断下述二算符的线性厄密性，（1）$\hat{L}=\mathbf{r}\times\hat{p}$；（2）$x\hat{p}_x$。

5-8 试证§5-4中的(5-17)式。

5-9 试证$[x, \hat{p}_x] = i\hbar$，$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z$，$[\hat{L}^2, \hat{L}_x] = 0$，$[y, \hat{p}_x] = 0$。

5-10 试利用测不准关系估算核电荷为Ze的双电子原子的基态能量。

5-11 在一维无限深方势阱中，已知阱宽为$2a$，试用测不准关系估算零点能。

5-12 试证，若$[\hat{F}, \hat{G}] = 0$，则算符$\hat{F}$与$\hat{G}$有共同本征函数系。

5-13 以$\hat{L} = r \times \hat{p}$表示轨道角动量。证明在$\hat{L}_z$的任意本征态下，$\overline{L_x}$和$\overline{L_y}$为零。

5-14 如$\hat{Q}$不显含时间t，则$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = \hat{H}\Psi$的任意解$\Psi$有关系：$i\hbar\frac{d}{dt}\int\Psi^*\hat{Q}\Psi = \int\Psi^*[\hat{Q}, \hat{H}]\Psi d\tau$。用此式证明，若体系的$\hat{H}$不显含$t$，则有$\Delta t\Delta E \geq \frac{1}{2}\hbar$。

5-15 试求坐标r在动量表象中的算符$\hat{r}$。

5-16 若ψ为$\hat{H}$的归一化本征函数，E为相应的本征值，而λ是出现在$\hat{H}$中的任意参数，则有$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \langle \psi | \frac{\partial H}{\partial \lambda} | \psi \rangle$。(费曼-霍尔曼定理)

第六章 电子自旋 泡利不相容原理

玻尔的量子论解释了一些光谱规律，从第四章看到它所得到的氢原子能级与求解薛定谔方程的结果也是一致的。但

是，随着实验技术的发展，出现了一些用前述理论所无法解释的现象，如碱金属的双线结构、反常塞曼效应及斯特恩-革拉克实验。为解释这些现象，乌伦贝克与高德斯密特在1925年提出，电子还应具有自旋运动。1927年，泡利又提出自旋算符及自旋波函数将它纳入量子力学，当然这仍属电子自旋的唯象理论。1928年狄喇克提出电子的相对论波动方程后，电子的自旋性质可由该方程自然地得出，限于篇幅，关于此内容本书将不介绍。本章在介绍了自旋算符及自旋波函数后，还将介绍泡利不相容原理及原子的电子壳层结构。下面将先介绍从实验事实引入的自旋假设。

§6-1　电子自旋假设

最直接说明电子具有自旋的实验，是斯特恩-革拉克实验（1921年），现述如下。在一高度真空的容器中，使一细束处于 s 态($l=0$)的氢原子通过一个不均匀磁场，投射到照片上。如按前述几章的理论(即无粒子自旋的量子理论)，由于氢原子是处于 s 态的，其电子绕核运动的轨道磁矩为零，则氢原子束不会发生偏转。但实验结果却发现射线束方向偏转，且在照相片上出现两条分立的谱线（图6-1）。这说明这些原子有磁矩、而且还有两个空间取向（量子化

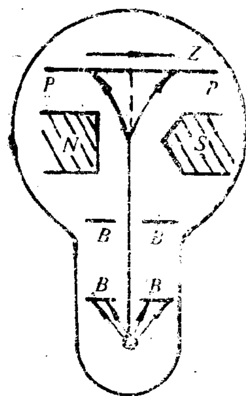


图6-1

的）。其理如下。设原子的磁矩为**M**，则它在沿 z 方向的外磁场 $\vec{H}$ 中的势能 $U=-MH_z\cos\theta$，其中 θ 为原子磁矩和外磁场间的夹角。原子在 z 方向的受力即为：$F_z=-\frac{\partial U}{\partial t}$ $=-M\frac{\partial H_z}{\partial z}\cos\theta$。这样，如**M**在空间可任意取向，$\cos\theta$ 即可从 $+1$ 连续变化到 -1，如此，在照片上将是连续谱。而实验结果只得到两条分立谱，相应于 $\cos\theta$ 取 -1 和 $+1$。这就说明，这些原子有磁矩且取向只有两个。实验进一步测得此**M**值为一玻尔磁子。这磁矩从何而来呢？显然，它既不是电子绕核运动的"轨道"角动量产生的（因 $l=0$），也不是原子核的磁矩（因原子核磁矩甚小于玻尔磁子），它只能是电子本身具有的固有磁矩。

除上述实验外，钠光谱的双线结构及反常塞曼效应均表明电子确实具有上述固有磁矩。乌伦贝克二人分析了这些实验现象后，提出了电子自旋的假设，述之于下：

1. 每个电子都具有自旋角动量 **S**，它在空间任何方向上的投影只能取两个数值

$$S_z=\pm\frac{\hbar}{2} \tag{6-1}$$

2. 每个电子都具有自旋磁矩 $\mathbf{M}_s$，且有

$$\mathbf{M}_s=-\frac{e_0}{\mu c}\mathbf{S} \tag{6-2}$$

式中 $-e_0$ 为电子电荷，μ 为电子质量。**M**在空间任意方向的投影只能取两个数值：$M_{sz}=\pm\frac{e\hbar}{2\mu c}=\pm m_B$，$m_B$ 是玻尔磁子。

由此可得电子自旋的回转磁比率为：$M_{sz}/S_z=-e_0/\mu c$。

§6-2 自旋算符及自旋波函数

乌伦贝克他们提出电子自旋假设时，是将电子自旋视为绕本身轴线的自转（象地球的自转），但很快发现这是错误的，因为这与相对论抵触。它的角动量就不能用$\mathbf{r}\times\mathbf{p}$表示；自旋运动没有经典对应，它反映了电子本身所固有的运动属性（亦称内禀属性）。显然要确切地描述电子的运动，就需考虑自旋。对量子力学而言，就得考虑如何表示自旋角动量这一力学量。为此我们引入一个算符$\hat{S}$来表示它，当然$\hat{S}$应是线性厄密的。$\hat{S}$与其三分量应遵从对易关系：

$$[\hat{S}_x,\hat{S}_y]=i\hbar\hat{S}_z,[\hat{S}_y,\hat{S}_z]=i\hbar\hat{S}_x,[\hat{S}_z,\hat{S}_x]=i\hbar\hat{S}_y,$$
$$[\hat{S}^2,\hat{S}_x]=[\hat{S}^2,\hat{S}_y]=[\hat{S}^2,\hat{S}_z]=0 \qquad (6-3)$$

为简便起见，引入无量纲算符（泡利算符）$\hat{\sigma}$，它与$\hat{S}$的关系为$\hat{S}=\frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}$；其三分量的对易关系为

$$[\hat{\sigma}_x,\hat{\sigma}_y]=2i\hat{\sigma}_z,\ [\hat{\sigma}_y,\hat{\sigma}_z]=2i\hat{\sigma}_x,$$
$$[\hat{\sigma}_z,\hat{\sigma}_x]=2i\hat{\sigma}_y \qquad (6-4)$$

由于$\hat{S}$沿任何指定方向的投影只能取$\pm\hbar/2$的值，即$\hat{S}_x$、$\hat{S}_y$、$\hat{S}_z$的本征值都应取$\pm\hbar/2$，故$\hat{\sigma}$的三分量$\hat{\sigma}_x$、$\hat{\sigma}_y$、$\hat{\sigma}_z$的本征值只能取±1，而σ_x^2、σ_y^2、σ_z^2的取值只能是1，即得

$$\hat{\sigma}_x^2=\hat{\sigma}_y^2=\hat{\sigma}_z^2=\hat{1}\quad(\text{单位算符}) \qquad (6-5)$$

由(6-4)及(6-5)式，可得$\hat{\sigma}_x$、$\hat{\sigma}_x$、$\hat{\sigma}_z$是反对易的

$$
\begin{aligned}
\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y &= -\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x (= i\hat{\sigma}_z) \\
\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z &= -\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y (= i\hat{\sigma}_x) \\
\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x &= -\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_z (= i\hat{\sigma}_y)
\end{aligned}
\tag{6-6}
$$

（6-5）、（6-6）式及$\hat{\sigma}$的线性厄密性完全刻画了泡利算符的代数性质，亦可推知$\hat{S}$的代数性质（见习题6-2）。下面将讨论$\hat{\sigma}$在具体表象中的形式。

习惯上选S_z表象（即σ_z为对角矩阵的表象），在此表象中，σ_z只能取±1，所以σ_z矩阵可表为

$$
\hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{6-7}
$$

再由$\hat{\sigma}$的上述代数性质还可得$\hat{\sigma}_x$、$\hat{\sigma}_y$矩阵（习题6-3）

$$
\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \tag{6-8}
$$

（6-7）、（6-8）就是著名的泡利矩阵。在$\hat{\sigma}_x$、$\hat{\sigma}_y$、$\hat{\sigma}_z$的三矩阵前乘上$\hbar/2$，即分别为$\hat{S}_x$、$\hat{S}_y$、$\hat{S}_z$的矩阵。

以上讨论了自旋算符的问题，现在来讨论自旋状态及自旋波函数的问题。我们说，由于电子具有自旋，描述电子所处的状态，就需要加进自旋S_z这个自由度，电子波函数Ψ即写为：$\Psi=\Psi(x, y, z, S_z, t)$。由于$S_z$只能取$\pm\hbar/2$。故波函数实际可写为下述的两个波函数

$$
\begin{aligned}
\Psi_1 &= \Psi_1\left(x, y, z, +\frac{\hbar}{2}, t\right) \\
\Psi_2 &= \Psi_2\left(x, y, z, -\frac{\hbar}{2}, t\right)
\end{aligned}
\tag{6-9}
$$

当$\hat{S}$取上述的二阶方阵时，就要求波函数是二行一列的矩阵。在S_z为对角矩阵的表象中Ψ为

$$\Psi = \begin{vmatrix} \Psi_1(x, y, z, +\frac{\hbar}{2}, t) \\ \Psi_2(x, y, z, -\frac{\hbar}{2}, t) \end{vmatrix} \quad (6-10)$$

对Ψ的归一化，还必须考虑对自旋空间求和

$$\sum_{S_z=\hbar/2} \int |\Psi(\vec{r}, S_z, t)|^2 d\tau = \int [\Psi_1^* \Psi_2^*] \begin{bmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{bmatrix} d\tau$$

$$= \int (|\Psi_1|^2 + |\Psi_2|^2) d\tau = 1 \quad (6-11)$$

几率密度由Ψ及其转置共轭矩阵Ψ^+的积表示

$$w(x, y, z, t) = \Psi^+ \Psi = [\Psi_1^* \Psi_2^*] \begin{bmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{bmatrix}$$

$$= \Psi_1^* \Psi_1 + \Psi_2^* \Psi_2 \quad (6-12)$$

其中$\Psi_1^* \Psi_1$、$\Psi_2^* \Psi_2$分别表示t时刻在(x, y, z)附近单位体积中找到自旋$S_z = \frac{\hbar}{2}$和$-\frac{\hbar}{2}$的电子之几率。

当电子的自旋和其轨道运动之间的相互作用甚小时，此时波函数Ψ可分离变量，即

$$\Psi(\mathbf{r}, S_z, t) = \Psi(\mathbf{r}, t)\chi(S_z) \quad (6-13)$$

式中$\chi(S_z)$是算符$\hat{S}_z$的本征函数，即自旋波函数。$\hat{S}_z$的本征方程为：$\hat{S}_z\chi(S_z) = \pm\hbar/2\chi(S_z)$。如以$\chi_{\frac{1}{2}}$表自旋为$\hbar/2$的波函数，$\chi_{-\frac{1}{2}}$表自旋为$-\hbar/2$的波函数，则本征方程可写为如下形式

$$\hat{S}_z\chi_{\frac{1}{2}} = \frac{\hbar}{2}\chi_{\frac{1}{2}} \; ; \quad \hat{S}_z\chi_{-\frac{1}{2}} = -\frac{\hbar}{2}\chi_{-\frac{1}{2}} \quad (6-14)$$

因$\hat{S}_z$是二阶方阵，故在S_z表象内，$\chi_{\frac{1}{2}}$和$\chi_{-\frac{1}{2}}$应为二行一列

矩阵，由（6-14）及归一化条件可得（习题6-4）

$$\chi_{\frac{1}{2}}=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix},\quad \chi_{-\frac{1}{2}}=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}\qquad(6-15)$$

此二自旋波函数彼此正交：$\chi^{+}_{-\frac{1}{2}}\chi_{\frac{1}{2}}=[0\ 1]\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}=0$。

用上述电子自旋的理论，不难对反常塞曼效应及钠原子双线光谱作出解释（见下章）。电子自旋的理论在固体物理学中（特别是有关物质磁性的问题）的应用是较多的。限于篇幅，在此就不作具体介绍了。

§6-3 泡利不相容原理

一、全同性原理

玻色子和费米子

应指出，自旋不仅是电子的固有属性，而且是质子、中子和光子等微观粒子的固有属性。我们将质量、电荷及自旋等固有属性完全相同的粒子称为全同粒子。如所有电子是全同粒子，所有中子是全同粒子。在经典力学中，即使两个粒子的固有属性相同，但在运动过程中它们都有自己的轨道，即在任意时刻都有各自的位置和速度，这样，我们就可判定哪个是第一个粒子，哪个是第二个粒子（图6-2(*a*)）；这就是说，能区分这两个粒子。然而，在量子力学中，却完全不同。由于微观粒子无确定轨道，故如在初始时刻发现两个全同粒子在不同位置，经过一段时间后，一般说

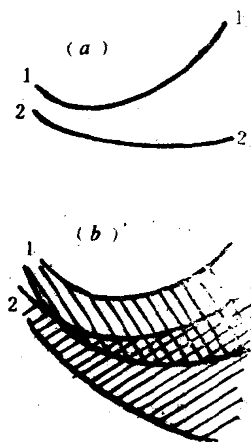


图6-2

来，在各处均可发现这两个粒子。这样，如在两粒子几率云重叠区域发现了一粒子，那我们就无法辨别它究竟是第一粒子还是第二粒子（如图6-2(б)）。这就是说，微观全同粒子是不可区分的。这是全同粒子的特点，是由其波动性决定的。

由于微观全同粒子的不可区分性，必然会对全同粒子体系的状态波函数予以某种限定。为简便计，以两个全同粒子组成的体系来进行说明。用q_1表示第一粒子的坐标$\mathbf{r}_1$及自旋S_{z1}，用q_2表示第二粒子的$\mathbf{r}_2$及S_{z2}。用波函数$\psi(q_1, q_2)$描述其状态。当两粒子互换后，波函数写为$\psi(q_2, q_1)$，由于全同粒子是无法区分的，这样，互换前后这两种情况也就无法区分。所以只能认为$\psi(q_1, q_2)$与$\psi(q_2, q_1)$描述的是同一个量子状态。这就是说，全同粒子体系的状态，不因粒子交换而改变。此即全同性原理，为量子力学的一个基本原理。由全同性原理可导出对全同粒子体系的波函数的限定。还是以全同二粒子体系进行讨论。既然$\psi(q_1, q_2)$和$\psi(q_2, q_1)$表示的是同一状态，那么这两个波函数之间只能有一个常数的差别，即

$$\psi(q_1, q_2) = C\psi(q_2, q_1) \tag{6-16}$$

式中C为常数与q_1、q_2无关，q_1与q_2互换后有

$$\psi(q_2, q_1) = C\psi(q_1, q_2) \tag{6-17}$$

将上式代入（6-16）式的右端后有：$\psi(q_1, q_2) = C^2\psi(q_1, q_2)$。由此可得$C^2 = 1$，即$C = \pm 1$，代入（6-16）后得

$$\psi(q_1, q_2) = \pm\psi(q_2, q_1) \tag{6-18}$$

上式取正号时，表示两粒互换后波函数不变，此ψ是对称波函数，用ψ_S表示；而当（6-18）式取负号时，两粒子互换后波函数变号，此ψ是反对称波函数，用ψ_A表示。上述讨论对N个全同粒子组成的体系同样成立，此时（6-18）表为

$$\psi(q_1,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots,q_n)$$
$$=\pm\psi(q_1,\cdots,q_j,\cdots,q_i,\cdots q_n) \qquad (6\text{-}19)$$

因此得一结论：全同粒子体系的状态，只能用对任意两个粒子的交换是对称的或反对称的波函数描写。一切不具有这种对称性的波函数都不可能描写全同粒子体系的状态。

实验表明，自然界中存在两类粒子：一类是自旋为$\hbar/2$的奇数倍（如电子、质子和中子等），称为费米子，由费米子组成的全同粒子体系的波函数必须是反对称的；一类是自旋为零或$\hbar$整数倍的粒子（如π介子、光子及α粒子等），称为玻色子，由玻色子组成的全同粒子体系的波函数必须是对称的。

二、泡利不相容原理

根据全同费米子体系的波函数必须是反对称的，可以导出泡利不相容原理。以两个全同费米子组成的体系来讨论。在不考虑粒子间的相互作用时，体系的哈密顿量$\hat{H}$（设不显含t）可以认为是单个粒子的哈密顿量$\hat{H}$之和，即

$$\hat{H}=\hat{H}_0(q_1)+\hat{H}_0(q_2) \qquad (6\text{-}20)$$

因为是全同粒子，所以在同一体系中两粒子的哈密顿量应是相同的。以ε_i、ψ_i表示$\hat{H}_0$的第i个本征值和本征函数，有

$$\hat{H}_0(q_1)\psi_i(q_1)=\varepsilon_i\psi_i(q_1)$$
$$\hat{H}_0(q_2)\psi_j(q_2)=\varepsilon_j\psi_j(q_2) \qquad (6\text{-}21)$$

则当第一粒子处于i态，第二粒子处于j态时，体系的能量为$E=\varepsilon_i+\varepsilon_j$。此时之波函数即为

$$\Psi(q_1,\ q_2)=\psi_i(q_1)\psi_j(q_2) \qquad (6\text{-}22)$$

如第一粒子处于j态，第二粒子处于i态，此时体系的能量仍为$E=\varepsilon_i+\varepsilon_j$，而体系波函数为

$$\Psi(q_2,\ q_1)=\psi_j(q_1)\psi_i(q_2) \qquad (6\text{-}23)$$

波函数（6-22）及（6-23）既不是对称函数也不是反对称函数。而全同费米子体系的波函数应是反对称的，为此，取二者之差作为体系的波函数

$$\begin{aligned}\Psi_A &= \Psi(q_1, q_2) - \Psi(q_2, q_1)\\ &= \psi_i(q_1)\psi_j(q_2) - \psi_j(q_1)\psi_i(q_2)\\ &= \begin{vmatrix} \psi_i(q_1) & \psi_i(q_2) \\ \psi_j(q_1) & \psi_j(q_2) \end{vmatrix}\end{aligned} \qquad (6\text{-}24)$$

Ψ_A显然是反对称的，且是$\hat{H}$的本征函数，对应的本征值为$E = \varepsilon_i + \varepsilon_j$。由（6-24）可知，如两费米子所处状态相同，则$\Psi_A = 0$；这表明不能有两个费米子处于同一状态。由更详尽的讨论，可得出N个全同费米子的体系的归一化反对称波函数，由下述N阶行列式表出

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_i(q_1) & \psi_i(q_2) \cdots \psi_i(q_N) \\ \psi_j(q_1) & \psi_j(q_2) \cdots \psi_j(q_N) \\ \cdots & \cdots \quad \cdots \\ \psi_k(q_1) & \psi_k(q_2) \cdots \psi_k(q_N) \end{vmatrix} \qquad (6\text{-}25)$$

显然在略去粒子间相互作用的情况下，此Ψ_A是属于本征值为$E = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \cdots + \varepsilon_k$的$\hat{H}$的本征函数。由（6-25）不难看出$\Psi_A$是反对称的，因任何两粒子间的互换相当于此行列式两列的互换，行列式必改变符号。并且，由于行列式中有两行相同，则行列式为零，故如有两个或两个以上的费米子处于同一个单粒子态，即有两个或两个以上的下标相同，则$\Psi_A = 0$。这表明不能有两个或两个以上的全同费米子处于同一状态，这结果称为泡利不相容原理。泡利当初是据光谱分析的结果提出的：在多电子体系中，不能有两个或两个以上的电子处于相同的量子态。在多电子原子中，电子的量子态

是以量子数来表征的。第四章已介绍了主量子数 n 、角量子数 l 及磁量子数 m 。而电子的自旋，常以其 Z 分量的两个取值 $\pm\hbar/2$ 的数字 $\pm\frac{1}{2}$ 来表征，其文字符号表为 m_s，m_s 称为自旋磁量子数，习惯上亦称自旋量子数。这样，对原子体系而言，泡利原理亦可述为：在一原子体系中，不可有两个或两个以上的电子具有完全相同的四个量子数（n, l, m, m_s）。

§6-4 原子的电子壳层结构

众所周知，元素的性质呈现周期性规律，此即元素按原子序数 Z 排列所出现的周期性（元素周期表）。而这一周期性与原子的电子壳层结构（电子在原子中的分布）有关。现用量子力学的观点来对此加以说明。

前已叙及，原子中的电子构成了一个全同费米子体系，其电子的状态由四个量子数（n、l、m 和 m_s）决定。从氢原子这章可知，电子的能级由 n 决定。但应指出，对多电子原子体系而言，由于电子间的相互作用不可忽视，其电子能级就不仅与 n 有关，而还应与 l 有关。这可定性地加以粗略说明。对于 l 小的情况，电子靠近中心的几率大，受核的引力较大，因此能级较低；而 l 较大的情况，由于电子离中心的平均距离较大，内层电子的屏蔽作用使之受核的引力大为减小，加之有较大的离心势能，故使能级增高。这说明能级应与 l 有关，对于这点还可用一些近似方法予以说明（习题6-9）。由于能级主要决定于 n 和 l，我们就将主量子数相同的电子称为同一"壳层"的电子，按 $n=1, 2, 3, \cdots$ 依次叫做 $K, L, M, N, \cdots$ 壳层；而在每个壳层中，对不同的 l

又分为几个次壳层，按 $l=0, 1, 2\cdots$，依次叫做 s，p，d，…次壳层。下面我们就来谈谈，原子中的电子怎样填充这些壳层。

一、由于泡利不相容原理的限制，对主量子数为 n 的壳层就只能容纳 $2n^2$ 个电子。§4-2节告知，对某一确定的 n 将对应着 n^2 个不同的状态（不计及自旋），如考虑两个自旋态，则就将对应着 $2n^2$ 个完全不同的状态，这样，K、L、M、N 分别能容纳2、8、18、32个电子。对于每个次壳层，最多就能容纳 $2(2l+1)$ 个电子，如 $l=2$ 的 d 次壳层最多就能容纳10个电子。

二、填充次序，还应遵从能量最低原理。所谓能量最低原理，其意为：原子中电子的分布，将尽可能使原子体系的能量最低。一般来说，较小的 n 对应的能量较低，故应先填 K 壳层，后填 M、L。但对多电子原子来说，能级不仅取决于 n，且还与 l 极为相关。故亦有 n 小但 l 较大的能级高于 n 大 l 较小的能级，如 $E_{3d}>E_{4s}$，就应先填 $4s$ 后填 $3d$。由于求解多电子原子的薛定谔方程的困难，E_{nl} 极难准确算出，故难于从理论上算出其准确的填充次序。徐光宪从光谱分析得出了一个经验公式，即 $(n+0.7l)$ 值越大，能级就越高，用此式可得 $E_{4s}<E_{3d}$，$E_{7s}<E_{6d}$。

由以上二点，我们可得出原子的电子壳层结构。试举一例说明，如Ti，核外电子共22个，其排布为 $K(2)L(8)M(10)N(2)$，其中 M 壳层分布为 $3s^23p^63d^2$，由于 $E_{4s}<E_{3d}$，故先填充 $4s^2$，然后再将剩下的两个电子填到 $3d$ 支壳层。

小　　结

本章共讲述了三个内容。

一、电子自旋：自旋是电子的固有属性；自旋角动量S的

z 分量有两取值 $S_z=\pm\hbar/2$，相应的磁矩 $M_{sz}=\pm\dfrac{e_0\hbar}{2\mu c}$；自旋算符 $\hat{S}=\dfrac{\hbar}{2}\hat{\sigma}$，而 $\hat{\sigma}_x=\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$，$\hat{\sigma}_y=\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}$，$\hat{\sigma}_z=\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$，此三矩阵即为泡利矩阵。在 $\hat{S}_z$ 表象中，自旋波函数取 $\chi_{\frac{1}{2}}=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$，$\chi_{-\frac{1}{2}}=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$。

二、全同性原理：全同粒子不可区分；全同粒子体系的状态，不因粒子互换而改变，故体系的状态波函数只能是对称的或反对称的。全同费米子体系波函数是反对称的。全同玻色子体系为对称波函数。由全同性原理可得泡利不相容原理：不可能有两个或两个以上的全同费米子处于同一状态（在一个全同费米体系中）。

三、原子的电子壳层结构（核外电子排布），主要由泡利不相容原理及能量最低原理决定。

习　题

6-1　设电子自旋 z 分量为 $+\hbar/2$，问沿着与 Z 轴成 θ 角的 Z' 轴方向上，自旋取 $+\hbar/2$ 及 $-\hbar/2$ 的几率为多少？求此方向上自旋分量的平均值？

6-2　由(6-3)式及 $\sigma_x^2=\sigma_y^2=\sigma_z^2=1$，试证明 $\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y+\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x=0$ 及 $\hat{S}_x\hat{S}_y+\hat{S}_y\hat{S}_x=0$；再证测不准关系 $(\Delta S_x)^2(\Delta S_y)^2\geqslant\dfrac{\hbar^2}{4}$。

6-3　由 $\hat{\sigma}$ 的代数性质及(6-7)式推出(6-8)式。

6-4 试由(6-14)式及归一化条件推出(6-15)式。

6-5 证明不存在和$\hat{\sigma}$的三分量均反对易的非零二维矩阵。

6-6 由$\hat{S}_z$表象的泡利矩阵求$\hat{S}_y$的本征函数。

6-7 测得一电子自旋z分量为$\frac{\hbar}{2}$。再测S_x，可能得何值，各值的几率为多少？平均值为何？

6-8 在有心势阱中运动的两个电子，如只有三个单粒子态ψ_1、ψ_2、ψ_3，试写出此系统的波函数。

6-9 单价原子中价电子所受原子实（原子核及内层电子）的作用势可近似表为

$$U(r) = -\frac{e_0^2}{r} - \lambda\frac{e_0^2 a_0}{r^2}, \qquad 0<\lambda\ll 1$$

a_0为玻尔半径。试求价电子能级。

6-10 两个不同壳层的p电子可能形成多少个态？两个同壳层p电子又可能形成多少个态？

6-1 试写出$Z=79$的元素的电子壳层结构。

第七章 定态微扰论

三、四两章求解了一些势场中运动的粒子的定态薛定谔方程。在这些问题中，由于体系的哈密顿算符比较简单，故易于精确求解。但对许多实际问题来说，体系的哈密顿算符较为复杂，往往不能精确求解，只能求助于一些近似方法。其中以微扰论应用较广，在固体物理中也不乏应用实例。本书因篇幅所限，仅就定态微扰论作一简介。

如体系的哈密顿量$\hat{H}$（不显含t）可表为

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' = \hat{H}_0 + \lambda \hat{h} \quad (7\text{-}1)$$

其中$\hat{H}_0$的本征值及本征函数能解；而$\lambda \ll 1$，其意为：$\hat{H}$与$\hat{H}_0$的相差甚微，$\hat{H}'$甚小，将之看作微扰。微扰论利用(7-1)及$\hat{H}_0$的本征函数及本征值，逐级地求出$\hat{H}\psi = E\psi$的近似解。微扰论的具体形式甚多，但基本精神相同，现仅介绍其中一种。由于我们讨论的$\hat{H}$不显含t，故为定态微扰论。下分非简并及简并的情况进行讨论。

§7-1 非简并的定态微扰论

设下方程已解出，且其能级为非简并的

$$\hat{H}_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} \quad (7\text{-}2)$$

体系的$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{h}$，因$\lambda \ll 1$故其$\psi$、$E$按下式展开

$$\begin{aligned} E &= E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^{(2)} E^2 + \cdots \\ \psi &= \psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \lambda^2 \psi^2 + \cdots \end{aligned} \quad (7\text{-}3)$$

$E^{(0)}$、$\psi^{(0)}$由(7-2)决定，称为零级近似解。现将(7-3)代入$\hat{H}\psi = E\psi$，比较方程两边λ的同幂次项，可得到各级近似解

$$\lambda^0: \quad \hat{H}_0 \psi^{(0)} = E^{(0)} \psi^{(0)} \quad (7\text{-}4a)$$

$$\lambda^1: \quad \hat{H}_0 \psi^{(1)} + \hat{h}\psi^{(0)} = E^{(0)}\psi^{(1)} + E^{(1)}\psi^{(0)} \quad (7\text{-}4b)$$

$$\lambda^2: \quad \hat{H}_0 \psi^{(2)} + \hat{h}\psi^{(1)} = E^{(0)}\psi^{(2)} + E^{(1)}\psi^{(1)} + E^{(2)}\psi^{(0)} \quad (7\text{-}4c)$$

……

以下逐渐求解。先求一级近似，为此，令

$$\psi^{(1)} = \sum_n a_n^{(1)} \psi_n^{(0)} \tag{7-5}$$

选取任意非简并态 $\psi_k^{(0)}$，对应能级为 $E_k^{(0)}$，则将(7-5)代入(7-4b)式，可得

$$\sum_n a_n^{(1)} E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} + \hat{h} \psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \sum_n a_n^{(1)} \psi_n^{(0)} + E^{(1)} \psi_k^{(0)}$$

两边左乘 $\psi_m^{(0)*}$并积分，利用 $\psi_n^{(0)}$的正交归一性，得

$$a_m^{(1)} E_m^{(0)} + h_{mk} = E_k^{(0)} a_m^{(1)} + E^{(1)} \delta_{mk} \tag{7-6}$$

其中 $h_{mk} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^{(0)*} \hat{h} \psi_k^{(0)} d\tau$；当$m=k$时，由(7-6)可得

$$E^{(1)} = h_{kk} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_k^{(0)*} \hat{h} \psi_k^{(0)} d\tau \tag{7-7}$$

此即能量的一级修正。它是微扰在零级波函数下的平均值。在(7-6)式中，当$m \neq k$时，得

$$a_m^{(1)} = \frac{h_{mk}}{E_k^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (m \neq k) \tag{7-8}$$

而 $a_k^{(1)}$可取为零（习题7-1）。这样，在一级近似下，可得

$$E_k = E_k^{(0)} + \lambda h_{kk} = E_k^{(0)} + H'_{kk} \tag{7-9}$$

$$\psi_k = \psi_k^{(0)} + \sum_n{}' \frac{H'_{nk}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \psi_n^{(0)} \tag{7-10}$$

求和号 $\sum_n{}'$表对n求和时，要除去$n=k$的项。

沿用此法可得二级近似，先将二级方程式(7-4c)写为

$$\left(\widehat{H}_0 - E_k^{(0)}\right)\psi^{(2)} = \left(E^{(1)} - \widehat{h}\right)\psi^{(1)} + E^{(2)}\psi_k^{(0)} \tag{7-11}$$

并令

$$\psi^{(2)} = \sum_n a_n^{(2)}\psi_n^{(0)} \tag{7-12}$$

将之代入（7-13），并利用已得的一级近似解，得

$$\sum_n a_n^{(2)} E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} + \widehat{h} \sum_n{}' a_n^{(1)} \psi_n^{(0)}$$

$$= E_k^{(0)} \sum_n a_n^{(2)} \psi_n^{(0)} + h_{kk} \sum_n{}' a_n^{(1)} \psi_n^{(0)} + E^{(2)} \psi_k^{(0)} \tag{7-13}$$

等式两边左乘$\psi_m^{(0)*}$并积分，即有

$$a_m^{(2)} E_m^{(0)} + \sum{}' a_m^{(1)} h_{mn} = E_k^{(0)} a_m^{(2)} + h_{kk} a_m^{(1)} + E^{(2)} \delta_{mk} \tag{7-14}$$

因此，在准确到二级近似下，能量本征值为

$$E_k = E_k^{(0)} + \lambda h_{kk} + \lambda^2 \sum_n{}' \frac{|h_{nk}|^2}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

$$= E_k^{(0)} + H'_{kk} + \sum_n{}' \frac{|H'_{nk}|^2}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \tag{7-15}$$

二级近似的波函数，可由一级近似波函数(7-10)再加上$\lambda^2\psi^{(2)}$得到。由(7-12)知，要得$\psi^{(2)}$需求出a_2，由(7-14)式，可得在$m \neq k$时，有

$$a_m^{(2)} = \sum_n{}' \frac{h_{mn} h_{nk}}{\left(E_k^{(0)} - E_m^{(0)}\right)\left(E_k^{(0)} - E_n^{(0)}\right)}$$

$$-\frac{h_{mk}h_{kk}}{(E_k^{(0)}-E_m^{(0)})^2} \quad (7\text{-}16)$$

而 $a_k^{(0)}$ 可由波函数的归一化条件，在 $a_k^{(0)}$ 取实数的情况下，得到 $m=k$ 时的 $a_k^{(2)}$（习题7-1）

$$a_k^{(2)}=-\frac{1}{2}\sum_n{}'|a_n^{(1)}|^2=-\frac{1}{2}\sum_n{}'\frac{|h_{nk}|^2}{(E_k^{(0)}-E_n^{(0)})^2} \quad (7\text{-}17)$$

将之代入(7-12)，即得 $\psi^{(2)}$。

在应用微扰论时，要恰当地选择 $\hat{H}_0$。除 $\hat{H}_0$ 的本征函数及本征值已知或较易求出之外，还需要求 $\hat{H}_0$ 与 $\hat{H}$ 相差甚微，以保证微扰造成的修正较小，其微扰项的收敛才能较快。由（7-10）及（7-15）式知，需要求 $\left|\frac{H'_{nk}}{E_k^{(0)}-E_n^{(0)}}\right|\ll 1$，

此即本章开始所提出的 $\hat{H}'$ 应很小的条件的具体表示。

§7-2 有简并的定态微扰论

现讨论 $\hat{H}_0$ 的本征值 $E^{(0)}$ 有简并时的情况。设 $E_k^{(0)}$ 有 f 度简并，即对应着 f 个线性无关的本征函数 $\psi_{ki}^{(0)}$ $(i=1,2,\cdots,f)$，均满足下方程

$$\hat{H}_0\,\psi_{ki}^{(0)}=E_k^{(0)}\,\psi_{ki}^{(0)},\ (i=1,2,\cdots,f) \quad (7\text{-}18)$$

这 f 个 $\psi_{ki}^{(0)}$ 的线性组合仍为 $\hat{H}_0$ 的本征函数，所对应的本征值仍为 $E_k^{(0)}$，并假设 $\psi_{ki}^{(0)}$ 已正交归一化（习题5-8的解）。以此 $\psi_{ki}^{(0)}$ 的线性组合作为零级近似波函数 $\psi_k^{(0)}$，即

$$\psi_k^{(0)} = \sum_{i=1}^{f} c_i^{(0)} \psi_{ki}^{(0)} \qquad (7\text{-}19)$$

$c_i^{(0)}$ 为待定系数。通过下式求能量的一级修正

$$\left(\hat{H}_0 + \lambda \hat{h}\right)\psi_k^{(0)} = \left(E_k^{(0)} + \lambda E^{(1)}\right)\psi_k^{(0)} \qquad (7\text{-}20)$$

将(7-19)代入(7-20)，有

$$\sum_{i=1}^{f} C_i^{(0)} \hat{H}_0 \psi_{ki}^{(0)} + \lambda \sum_{i=1}^{f} C_i^{(0)} \hat{h} \psi_{ki}^{(0)}$$

$$= E_k^{(0)} \sum_{i=1}^{f} C_i^{(0)} \psi_{ki}^{(0)} + \lambda E^{(1)} \sum_{i=1}^{f} C_i^{(0)} \psi_{ki}^{(0)}$$

因 $\hat{H}_0 \psi_{ki}^{(0)} = E_k^{(0)} \psi_{ki}^{(0)}$，故由上式可得

$$\sum_{i=1}^{f} C_i^{(0)} \hat{h} \psi_{ki}^{(0)} = E^{(1)} \sum_{i=1}^{f} C_i^{(0)} \psi_{ki}^{(0)} \qquad (7\text{-}21)$$

以 $\psi_{kj}^{(0)*}$ 左乘上式并积分，可得

$$\sum_{i=1}^{f} C_i^{(0)} h_{kjki} = E^{(1)} \sum_{i=1}^{f} C_i^{(0)} \delta_{ji} \qquad (7\text{-}22)$$

其中矩阵元h_{klki}为

$$h_{kjki}=\int \psi_{kj}^{(0)*}\hat{h}\,\psi_{ki}^{(0)}\mathrm{d}\tau \tag{7-23}$$

并将h_{kjki}简记为h_{ji}，则可将(7-22)改写为

$$\sum_{i=1}^{f}(h_{ji}-E^{(1)}\delta_{ji})\,C_i^{(0)}=0 \quad (j=1,2\cdots,f) \tag{7-24}$$

（7-24）是一个以$C_i^{(0)}$为未知数的线性齐次方程组，它有不全为零的解的条件是

$$\begin{vmatrix} h_{11}-E & h_{12} & \cdots & h_{1f} \\ h_{21} & h_{22}-E^{(1)} & \cdots & h_{2f} \\ \cdots & \cdots & & \cdots \\ h_{f1} & h_{f2} & \cdots & h_{ff}-E^{(1)} \end{vmatrix}=0 \tag{7-25}$$

由此久期方程可解出$E^{(1)}$的f个根。因为$E_k=E_k^{(0)}+\lambda E^{(1)}$，故若$E^{(1)}$的$f$个根都不相等，则一级微扰的结果，将使$f$度简并完全消除；若$E^{(1)}$有几个重根，说明简并只是部分消除；若$E^{(1)}$的$f$个根完全相同，则简并完全未消除，必须进一步考虑二级能量修正，才有可能得到因微扰而引起的能级分裂。

将$E_k^{(1)}$的每个根代入(7-24)式，则对每个$E_k^{(1)}$值可求得一组系数$C_i^{(0)}$。每组$C_i^{(0)}$可确定一个零级波函数（（7-19）式）。如f个$E_k^{(1)}$各不相等，则$\psi_k^{(0)}$应有f个。注意，为要

完全确定每组系数$C_i^{(0)}$，还须用归一化条件$\sum_{i=1}^{f}|C_i^{(0)}|^2=1$。

如$E_k^{(1)}$有几个重根，仅部分消除简并，则其未解出简并的能级所对应的波函数，仍不能完全确定。

关于高级近似的计算：如前级近似简并已全部消除，则其后一级近似即可直接按非简并微扰论处理；如简并尚未全部消除，可按前述步骤逐级进行。

§7-3 定态微扰论的应用

一、电介质的极化

若电介质各向同性，其中质量为μ电荷为q的离子是在平衡位置附近作谐振动。现沿x轴方向加一均匀电场$\mathscr{E}$，则离子在此方向的$\hat{H}$为

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}\mu\omega_0^2x^2-q\mathscr{E}x \tag{7-26}$$

此问题可用改换变量的方法处理，但如ε较弱，将$q\mathscr{E}x$作微扰处理，其求解亦甚简洁。取

$$\hat{H}_0=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}\mu\omega_0^2x^2 \tag{7-27}$$

$$\hat{H}'=-q\mathscr{E}x \tag{7-28}$$

$\hat{H}_0$的本征值为谐振子能级$E_n^{(0)}=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega_0$，本征函数$\psi_n^{(0)}$为谐振子波函数，故可用非简并微扰公式。由于

$\int\psi_k^{(0)*}x\psi_k^{(0)}dx=0$，故由(7-7)可得$H'_{kk}=0$，即一级能量修正为零。其二级能量修正由（7-15）得到，其为$E_k^{(2)}=\sum_k{}'\frac{|H'_{nk}|^2}{E_k^{(0)}-E_n^{(0)}}$，而式中的$H'_{nk}$为

$$H'_{nk}=-q\mathscr{E}\int\psi_n^{(0)*}x\psi_k^{(0)}dx$$

$$=-q\mathscr{E}\sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega_0}}(\sqrt{n}\ \delta_{k,n-1}+\sqrt{n+1}\ \delta_{k,n+1})$$

（参见附录一）。这样，就可得到

$$E_k^{(2)}=\frac{q^2\mathscr{E}^2\hbar}{2\mu\omega_0}\cdot\frac{1}{\hbar\omega_0}\sum_n{}'\frac{1}{k-n}(\sqrt{n}\,\delta_{k,n-1}+\sqrt{n+1}\delta_{k,n+1})$$

$$=-\frac{q^2\mathscr{E}^2}{2\mu\omega_0^2}$$

其一级近似的能值及波函数为

$$E_k=(k+\frac{1}{2})\hbar\omega_0-\frac{q^2\mathscr{E}^2}{2\mu\omega_0^2}$$

$$\psi_k=\psi_k^{(0)}+q\mathscr{E}\sqrt{\frac{1}{2\mu\hbar\omega_0^3}}\left(\sqrt{k+1}\ \psi_{k+1}^{(0)}-\sqrt{k}\ \psi_{k-1}^{(0)}\right)$$

在不加外电场时离子的平均位置为零（即在平衡位置），而加入电场$\mathscr{E}$后，将发生偏离，由

$$\overline{x}=\int\psi_k^*x\psi_k dx=\frac{q\mathscr{E}}{\mu\omega_0^2}\qquad（2-29）$$

可知，正离子沿电场方向移动了$|q|\mathscr{E}/\mu\omega_0^2$；负离子沿相反方向离动了$|q|\mathscr{E}/\mu\omega_0^2$。使之极化，电偶极矩为

$$D=\frac{2|q|\mathscr{E}}{\mu\omega_0^2}\cdot|q|=\frac{2\mathscr{E}q^2}{\mu\omega_0^2}$$

二、钠光谱的双线结构

前章曾提到碱金属原子光谱的双线结构问题，并说明这是由于电子自旋引起的效应。现以钠原子为例，用微扰法来定量计算这一效应，以解释其双线结构。钠原子为一价金属，如认为价电子与原子实（核及内层电子）相对静止，并认为价电子仅受原子实产生的电场$\mathbf{E}$的作用，$\mathbf{E}=\frac{1}{e_0}\frac{dU}{dr}\cdot\frac{\mathbf{r}}{r}$，在忽略内层电子的屏蔽作用时，其$U(r)=-Ze_0^2/r$。不过，价电子与原子实是有相对运动的，如价电子在原子实参照系中速度为$\mathbf{v}$，则原子实相对于价电子的速度即为$-\mathbf{v}$。因此，原子实产生的磁场$\mathbf{B}=\frac{1}{c}(-\mathbf{v})\times\mathbf{E}$，对价电子自旋磁矩就有作用，其轨道-自旋互作用能为

$$-\mathbf{M}\cdot\mathbf{B}=\frac{e_0}{\mu c}\mathbf{S}\cdot\frac{1}{c}(-\mathbf{v})\times\mathbf{E}=\frac{1}{\mu^2c^2}\left(\frac{1}{r}\frac{dU}{dr}\right)\mathbf{S}\cdot\mathbf{L}$$

其中$\mathbf{L}=\mathbf{r}\times\mathbf{v}$。此式与由相对论波方程所得结果仅有1/2的因子的差别。现将此互作用能取为微扰$\hat{H}'$，而$\hat{H}_0$取作$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2-\frac{Ze_0^2}{r}$。其$\hat{H}'$为

$$\hat{H}'=\frac{1}{2\mu^2c^2}\left(\frac{1}{r}\frac{dU}{dr}\right)\hat{S}\cdot\hat{L} \tag{7-30}$$

总哈密顿量为$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}'$。此$\hat{H}_0$与氢原子的哈密顿量类似（仅有一个常数$Z$的差别），故$\hat{H}_0$的本征值$E_{nl}^{(0)}$有$2(2l+1)$度简并，它对应$2(2l+1)$个本征函数（包括自旋波函数），其为

$$\psi_{nlmm_s}=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)\chi_{m_s}(S_z) \tag{7-31}$$

因此需用简并态的微扰论来解此问题。

现先引入总角动量算符$\hat{J}=\hat{L}+\hat{S}$，则有

$$\hat{J}^2=(\hat{L}+\hat{S})^2=\hat{L}^2+\hat{S}^2+2\hat{S}\cdot\hat{L} \qquad (7\text{-}32)$$

由于$\hat{L}$与$\hat{S}$对易，则据(7-32)式不难证明：$\hat{H}_0$、$\hat{L}^2$、$\hat{S}^2$、$\hat{J}^2$和$\hat{J}_z$有共同本征函数，此函数亦为$\hat{S}\cdot\hat{L}$的本征函数。为方便起见，将脚标$nlmm_s$更换为$nljm_j$，此本征函数书为$\psi^{(0)}_{nljm_j}$，其中$j=l+\frac{1}{2}$和$\left|l-\frac{1}{2}\right|$，$m_j=m+\frac{1}{2}$和$m-\frac{1}{2}$。

由四、六两章知，$\hat{L}^2$的值$L^2=l(l+1)\hbar^2$，$\hat{S}^2$的值为$s(s+1)\hbar^2$，而$\hat{J}^2$的值即为$j(j+1)\hbar^2$。这样，根据(7-23)可算出微扰的矩阵元，注意本征函数的正交归一性，即得

$$\begin{aligned}H'_{j'm'_j,jm_j}&=\int\psi^{(0)*}_{nlj'm'_j}\hat{H}'\psi^{(0)}_{nljm_j}d\tau\\&=\frac{\hbar^2}{4\mu^2c^2}\left[j(j+1)-l(l+1)-\frac{3}{4}\right]\delta_{j'j}\delta_{m'_jm_j}\\&\times\int_0^\infty R^2_{nl}\left(\frac{1}{r}\frac{dU}{dr}\right)r^2dr\end{aligned} \qquad (7\text{-}33)$$

由此式知，在此问题的久期方程(7-25)中的行列式，除对角元素外，其余元素全为零。因$U(r)=-\frac{Ze_0^2}{r}$，所以$\int_0^\infty R^2_{nl}\left(\frac{1}{r}\times\frac{dU}{dr}\right)r^2dr=Ze_0^2\overline{r^{-3}}$，而$\overline{r^{-3}}=\langle nl|\frac{1}{r^3}|nl\rangle$仅与$nl$有关（见习题4-7的解答）。但对于确定的$l$而言，$j$可取$l+1/2$和$|l-1/2|$两个值（$l=0$除外，此时$j=\frac{1}{2}$）。因此，

碱金属原来的能级，在计及电子的轨道-自旋互作用后，一般都分裂为两个能级（s能级除外）。上述能级的分裂就形成了碱金属原子光谱的双线结构。图7-1表示了钠D线的双线结构。在不计及自旋时，此谱线为5893 Å，但由于轨道-自旋互作用，

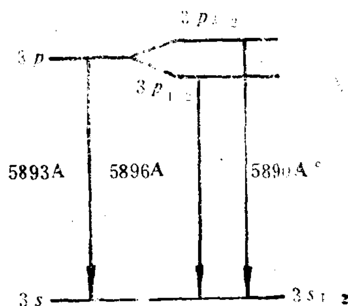


图7-1

实应为两条谱线，用分辨本领较高的仪器即可观察到其为两条谱线：5890 Å和5896 Å。

从上述讨论，还可看出，在计及轨道-自旋互作用后，由于n、l、j取定时m_j还可取$2j+1$个不同值，此即钠原子的能级E_{nlj}仍是简并的。

如将钠原子置于弱磁场**B**中，还会产生反常塞曼效应（光谱线分裂为偶数条）。此时之哈密顿量$\hat{H}$为

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(r)+\frac{1}{2\mu^2c^2}\left(\frac{1}{r}\frac{dU}{dr}\right)\hat{S}\cdot\hat{L}$$

$$+\frac{e_0}{2\mu c}\left(\hat{L}+2\hat{S}\right)\cdot\mathbf{B}$$

令$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}'$，将$\hat{H}'=\frac{e_0}{2\mu c}\left(\hat{L}+2\hat{S}\right)\cdot\mathbf{B}$作为微扰项，而$\hat{H}_0$为上述之总哈密顿量，故可借用本章节二的结果，将它代入微扰公式，即可解释反常塞曼效应。

小　结

一、定态微扰论的条件：体系的$\hat{H}$不显含t，且可写为两部分$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}'$。对$\hat{H}_0$的要求：1．$\hat{H}_0$的本征值及本征函数是已知的；2．$\hat{H}$与$\hat{H}_0$相差甚微，即$\hat{H}'$为一小量$\left(\left|\dfrac{H'_{kn}}{E_k-E_n}\right|\ll 1\right)$。

二、非简并的定态微扰论：其一级（微扰）近似为

$$E_k=E_k^{(0)}+H'_{kk}\,,\quad \psi_k=\psi_k^{(0)}+\sum_n{}'\frac{H'_{nk}}{E_k^{(0)}-E_n^{(0)}}\psi_n^{(0)},$$

$$H'_{kk}=\int_{-\infty}^{\infty}\psi_k^{(0)*}\hat{H}'\psi_k^{(0)}d\tau$$

二级近似的能量公式为

$$E_k=E_k^{(0)}+H'_{kk}+\sum_n{}'\frac{|H'_{nk}|^2}{E_k^{(0)}-E_n^{(0)}}$$

三、简并的定态微扰论：$E_k^{(0)}$为f度简并，故$\hat{H}_0\psi_{ki}^{(0)}=E_k^{(0)}\psi_{ki}^{(0)}$，$i=1,2,\cdots,f$。如$\psi_{ki}^{(0)}$已正交归一化，将其线性组合作为零级近似波函数$\psi_k^{(0)}$，即$\psi_k^{(0)}=\sum_i^f C_i^{(0)}\psi_{ki}^{(0)}$。微扰矩阵元$H'_{kjki}=H'_{ji}=\int\psi_{kj}^{(0)*}\hat{H}'\psi_{ki}^{(0)}d\tau$，如将能量的一级微**扰修正表为$E^{(1)}$，则有**

$$\sum_i\left(H'_{ji}-E^{(1)}\delta_{ji}\right)C_i^{(0)}=0\quad(j=1,2\cdots,f)$$

为使$C_i^{(0)}$不全为零，其必要条件为下列久期方程：

$$\det|H'_{ji}-E^{(1)}\delta_{ji}|=0$$

如所解出的f个根$E_k^{(1)}$互不相等(无重根)，则得f个能量的一级修正，能量的一级近似即为：$E_k=E_k^{(0)}+E_{ki}^{(0)}$；能量简并完全消除，可得到一组完全确定的系$C_i^{(0)}$。如所解出的结果有几个重根，其一级微扰只部分消除简并。如所解出的根完全相同，则一级微扰完全没有消除简并，需考虑能量的二级修正。

四、应用：1．用非简并微扰论计算了电介质的极化。2．用简并微扰论讨论了钠原子光谱的双线结构。顺便指出，微扰论在固体物理中的应用也较多。如固体的能带理论中的准自由电子法、紧束缚法等，都是以微扰论为基础的（这将在第三篇中提及）。又如晶体中粒子间的互作用（结合力和结合能）的计算，以及固体的热学与电磁学性质的一些讨论，均会用到微扰论，限于篇幅未能详细介绍，但有本篇所述的知识，是不难看懂固体物理书篇中的有关内容的。

习　题

7-1　说明(7-6)中的$a_k^{(1)}$为何可取零？试证(7-17)式。

7-2　一带电粒子处于势$U=\frac{1}{2}kx^2$内，如在其x方向上加一恒定均匀电场$\mathscr{E}$，试算基态能级修正。

7-3　如核电荷均布于半径为$R=1.6\times10^{-15}Z^{1/3}$球内，试估算此效应对类氢原子1s能级的修正。

7-4 在分子晶体中起重要作用的是范德瓦尔斯力。现以两相距较远的氢原子的互作用来说明此力。试证此力$F = -\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}R} \propto \frac{1}{R^7}$，$R$为其距离。

7-5 将电子间的排斥势作微扰项，试估算He原子的基态能量（一级近似）。

7-6 估算氢原子抗磁矩 $|\mu| = \left| \frac{-\partial E_1^{(1)}}{\partial B} \right|$，$B$为磁场。

第二篇　量子统计简介

固体是由大数粒子组成的系统，其基本性质涉及大数粒子在不同能态上的分布概念，需要应用统计的方法来研究。由于微观粒子服从量子力学规律，因此在研究过程中要充分考虑微观粒子的量子性。但在介绍量子统计前，我们首先在第八章中介绍统计方法的基本概念及经典统计。

第八章　统计方法的基本概念及经典统计

§8-1　统计方法的基本概念

一、分布概念

在统计理论中，我们所研究的对象是由大量微观粒子组成的系统。为简单起见，这里我们所研究的系统由N个完全相同的粒子组成，这些粒子间不发生化学反应或其它反应（如核反应）。从而没有新粒子产生，也没有粒子消失。即粒子数N保持不变。另外，我们再考虑系统是与外界没有能量交换的孤立系统。即总能量是不变的。从系统内部来看，有一系列的能级，用$E_1, E_2, \cdots, E_i, \cdots$每一个粒子可处在一个能量状态上。而一个能级上可有多个粒子，即

$$\begin{aligned}&\text{能级：}E_1,\ E_2,\ E_3, \cdots, E_i, \cdots\\&\text{粒子数：}N_1,\ N_2,\ N_3, \cdots, N_i, \cdots\end{aligned} \qquad (8\text{-}1)$$

其中N_i为第i个能级E_i上的粒子数。这种粒子数按能级

的分配就称为粒子按能量的分布。每个能级上究竟有多少粒子是不一定的，但不管怎样，必须满足粒子数不变和总能量不变这两个条件，即

$$\sum_i N_i = N$$
$$\sum_i N_i E_i = E \quad (8-2)$$

微观粒子除了按能量分布外，还可有其它分布，如我们熟悉的理想气体分子的麦克斯韦速率分布，还有按自旋分布等。

二、宏观态和微观态

当$N_1, N_2, \cdots, N_i, \cdots$为一组确定的数时，则确定一种分布。即从宏观上来说，我们可以知道每个能级上各有多少粒子。如果各能级上的粒子数发生了变化，则将变成另一种分布。我们把一种确定的分布称为系统的一种宏观状态，简称宏观态。即宏观态只决定于每个能级上的粒子数，而不管是哪一个具体的粒子处于哪个能级。即不考虑微观情况下各粒子间的差别。在通常的大数粒子系统中，宏观态的数目是很大的，即系统会有很多不同的宏观状态。

对同一种宏观态，每一个能级的粒子数虽然是确定的，但可以是不同的粒子。如果我们给N个粒子都标上号的话，每个能级上的粒子数N_i可以是不同标号的粒子所组成。因此，对一个宏观状态又对应着很多不同的组合情况。我们把这每一种组合情况称为系统的一个微观状态，简称微观态。即一个宏观态又可以包含大量的微观态。

表(8-1)给出了标号为①②③④的四个粒子分布在E_1、

表(8-1)

E_1	E_2	宏观态数	微观态数
① ② ③ ④		1	1
① ② ③ ① ② ④ ① ③ ④ ② ③ ④	④ ③ ② ①	1	4
① ② ① ③ ① ④ ② ③ ② ④ ③ ④	③ ④ ② ④ ② ③ ① ④ ① ③ ① ②	1	6
④ ③ ② ①	① ② ③ ① ② ④ ① ③ ④ ② ③ ④	1	4
	① ② ③ ④	1	1

E_2两个能级上的特例。其中有五个宏观态，五种分布又分别包含1，4，6，4，1种微观态，共有16个微观态。如果$E_1 \neq E_2$，对孤立系统来说（即总能量不变），则只能处于其中的一个宏观态上。如果$E_1 = E_2$（这是简并的情况），则在总能量不变的情况下可处在每一个宏观态上。

三、等几率假设

对任意孤立系统，若不受外界影响，长时间后一定达到

平衡态。平衡态是系统的宏观性质不再随时间而改变的一种宏观态。但从微观上来看，由于系统内部粒子不停息地运动，系统总是不断地从一个微观态变迁到另一个微观态。微观态的这种变迁在宏观上是不可分辨的，即每一种微观态出现的可能性的大小是无法确定的。因此人们提出一条统计假设：对系统全部的微观态而言，每一种微观态出现的几率都是均等的——等几率假设。

在微观态等几率的假设下，宏观态就不是等同的了。因为每一种宏观态包含的微观态数不同，因而出现的几率也就不同。包含微观态数多的宏观态出现的几率就比包含微观态数少的几率大。从表(8-1)的例子来看，当$E_1=E_2$时，$N_1=N_2=2$这种宏观态出现的几率最大；而$N_1=4$，$N_2=0$这种宏观态出现的几率则小得多。出现几率最大的宏观态称为最可几分布。当系统处于平衡态时，它就处于最可几分布的状态，或者说当系统的宏观态处于最可几分布时，系统就达到了平衡态。本篇所介绍的三种统计分布都是平衡态下的分布。

四、系统平均值和涨落

若系统中粒子数按能量的分布为已知，而任一物理量F是能级E_i的函数，即$F=F(E_i)$，则F的平均值为

$$\overline{F}=\frac{\sum\limits_i N_i F(E_i)}{\sum N_i} \qquad (8\text{-}3)$$

这里$F(E_i)$是在能级E_i上的粒子的F值，$N_iF(E_i)$是在能级E_i上的所有粒子F值之和，$\sum\limits_i N_iF(E_i)$是全部粒子F值的总和，再除以粒子总数则得平均值。如能量的平均值为

$$\overline{E}=\frac{\sum\limits_{i} N_i E_i}{\sum\limits_{i} N_i} \tag{8-4}$$

这实际是一个粒子能量的平均值。

处于平衡态下的分布是最可几分布，但根据等几率假设，其它的宏观态也是可能出现的。因此，这就可能使系统偏离平衡态，从而使物理量的平均值也偏离了最可几分布时的数值。这种现象称为涨落或起伏。从理论和实验都可证明，系统包含的粒子数越大，涨落的相对值越小。如果粒子数极大，则涨落的相对值甚小，完全可以忽略。

例如有N个粒子，可处于自旋向上或向下两种状态，最可几分布时各$\frac{N}{2}$的粒子处于这两个状态上。如果以ΔN表示对分布测量时出现的偏差，可以证明

$$\frac{\Delta N}{N}=\frac{1}{\sqrt{N}} \tag{8-5}$$

对实际问题，N可以为10^{23}的数量级以上，设$N=10^{20}$，可能的统计涨落相对值为$1/\sqrt{N}=10^{-10}$。这样小的值完全可以忽略，因此对大数粒子组成的系统，统计规律几乎是完全准确的规律。

§8-2 麦克斯韦-玻耳兹曼统计

本节中，我们应用统计的基本概念和假设来推导经典统计的分布公式。

假定系统由大量相同而可区分粒子组成。所谓相同是指

结构和组成一样，所谓可区分是上节给粒子加标号的做法。即对宏观态来说，相同的粒子是不可区分的。但对微观态来说，相同的粒子间是可区分的。

一、微观态数

首先要确定系统任一宏观态

$$\begin{matrix} E_1, & E_2, & E_3, & \cdots, E_i, \cdots \\ N_1, & N_2, & N_3, & \cdots, N_i, \cdots \end{matrix} \quad (8\text{-}6)$$

中所包含的微观态数W。

先看E_1能级，由于粒子可以区分，故N个粒子中的N_1个处于E_1能级上可能的方式数就是从N个粒子中取出N_1个粒子的组合数

$$C_N^{N_1}=\frac{N!}{N_1!(N-N_1)!}$$

N_1个粒子选定后，从$(N-N_1)$个粒子中取出N_2个的组合数为

$$C_{N-N_1}^{N_2}=\frac{(N-N_1)!}{N_2!(N-N_1-N_2)!}$$

同理，从$(N-N_1-N_2-\cdots-N_{i-1})$中取出$N_i$个粒子在$E_i$上的组合数为

$$C_{N-N_1-N_2-\cdots-N_{i-1}}^{N_i}=\frac{(N-N_1-N_2-\cdots-N_{i-1})!}{N_i!(N-N_1-N_2-\cdots-N_i)!}$$

从N个粒子中取出N_1，N_2，$\cdots, N_i, \cdots$的组合数为上列诸项的乘积，也就是这一宏观态所包含的微观态数，即

$$W=\frac{N!}{N_1!(N-N_1)!}\cdot\frac{(N-N_1)!}{N_2!(N-N_1-N_2)!}$$

$$\cdots\frac{(N-N_1-N_2-\cdots-N_{i-1})!}{N_i!(N-N_1-\cdots-N_i)!}\cdots$$

$$= \frac{N!}{N_1!N_2!\cdots N_i!\cdots} = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \tag{8-7}$$

上式是在能级无简并的情况下推导出来的。如果能级有简并，则在各能级中的粒子还可进行分配。因此微观态数还要增加。如果各能级的简并度分别为g_1，g_2，…，g_i，…。那么在E_i能级上第一个粒子有g_i个不同的状态；第二个粒子有g_i个状态；……；第N_i个粒子也有g_i个状态。则N_i个粒子在E_i能级上的态数就为设有简并时的$g_i^{N_i}$倍。因此考虑了简并后的微观态数为

$$W = N!\prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \tag{8-8}$$

用上式很容易验证表(8-1)中的微观数的情况。当$E_1 \neq E_2$时，设有简并（即$g_1 = g_2 = 1$），可算出每一宏观态中的微观态数分别为1，4，6，4，1。如果$E_1 = E_2$，则认为只有一个能级，简并度$g = 2$。则只有一个宏观态。而微观态数$W = 2^4 = 16$。

设系统的总微观态数为W_T（即所有宏观态所包含的微观态数的总和），则按等几率原理，(8-6)式代表的宏观态的几率为

$$P = \frac{W}{W_T} \tag{8-9}$$

这里W又称为热力学几率，表示某一宏观态出现可能性的大小。W的数值通常是很大的。当系统达到平衡态时，（平衡态所对应的宏观态包含的微观态数比其它任意宏观态所包含的微观态数都要多），W达到了极大值。

表(8-2)列出了4个粒子在3个能级中分布的情况，并

表(8-2)

宏观态（编号）	$E_1=1$	$E_2=2$	$E_3=3$	微观态数	E（总能量）
1	○○○○			1	4
2	○○○	○		4	5
3	○○○		○	4	6
4	○○	○○		6	6
5	○○	○	○	12	7
6	○	○○○		4	7
7		○○○○		1	8
8	○	○○	○	12	8
9	○○		○○	6	8
10	○	○	○○	12	9
11		○○○	○	4	9
12	○		○○○	4	10
13		○○	○○	6	10
14		○	○○○	4	11
15			○○○○	1	12

根据(8-7)式得出了各宏观态所包含的微观态数。表中设3个能级的能量值分别为1，2，3。由此可得出各宏观态的能量。例如宏观态7、8、9的总能量都是8，但其中8包含的微观态数为最多，则当系统总能量为8时，处于第8个宏观态的几率最大，即这是一个最可几分布。

二、麦克斯韦-玻耳兹曼分布

现在我们从(8-8)式出发，利用数学方法求出最可几分布。实际上是对(8-8)式求满足粒子数守恒和能量守恒条件的极大值。由高等数学关于极值的知识，要求出使W取极大值的分布，就是以N_1，N_2，…，N_i，…为变量，求满足条件

$$\sum_i N_i = N$$
$$\sum_i N_i E_i = E \qquad (8-10)$$

且使微分$\delta W=0$的分布规律。因为W取最大值与$\ln W$取最大值是等效的，因此对(8-8)式取对数

$$\ln W = \ln N! - \sum_i \ln N_i! + \sum_i N_i \ln g_i \qquad (8-11)$$

当$N \gg 1$时可用斯特林公式

$$\ln N! = N\ln N - N$$

从而(8-11)式可写为

$$\ln W = N\ln N - N - \sum_i N_i \ln N_i + \sum_i N_i + \sum_i N_i \ln g_i$$

使$\ln W$取最大值的分布，应满足极值条件$\delta \ln W = 0$，对上式取微分并令其为零。并注意到$N = \sum_i N_i$和$N\ln N$都是常数，所以有

$$\delta \ln W = -\sum_i N_i \cdot \delta \ln N_i - \sum_i \ln N_i \cdot \delta N_i + \sum_i \ln g_i \cdot \delta N_i$$
$$= 0$$

又由条件(8-10)有

$$\delta N = \sum_i \delta N_i = 0$$
$$\delta E = \sum_i E_i \delta N_i = 0 \qquad (8-12)$$

所以$\sum_i N_i \delta \ln N_i = \sum_i \delta N_i = 0$，从而有

$$\delta \ln W = \sum_i (-\ln N_i + \ln g_i) \cdot \delta N_i = 0 \qquad (8\text{-}13)$$

如果取$(-\ln N_i + \ln g_i) = 0$，则说明每一个δN_i都是线性独立的。但由条件(8-12)可知，当某些能级粒子数增加时，必有另一些能级的粒子数减少，以保持粒子数守恒；某些粒子能量增大时，也必有另一些能量减少，以保持能量守恒。因此在所有的δN_i中必有两个是不独立的。现在以$-\alpha$和$-\beta$分别乘以(8-12)中的两式，然后与(8-13)式相加得

$$\sum_i (-\ln N_i + \ln g_i - \alpha - \beta E_i)\delta N_i = 0 \qquad (8\text{-}14)$$

假设δN_1，δN_2不独立，其他$\delta N_i (i=3、4\cdots)$皆独立，则δN_i前的系数肯定为零。对不独立的δN_1和δN_2的系数项可以通过适当选取α和β使之为零。所以通过适当选取α和β可使(8-14)式中所有系数都为零，即

$$-\ln N_i + \ln g_i - \alpha - \beta E_i = 0$$

于是有

$$N_i = g_i e^{-\alpha - \beta E_i} \qquad (8\text{-}15)$$

这就是系统处于平衡态时的最可几分布，称为麦克斯韦-玻耳兹曼分布或$M-B$分布。

三、配分函数

由$\sum_i N_i = N$有$\sum_i N_i = \sum_i g_i e^{-\alpha - \beta E_i} = N$，所以

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum_i g_i e^{-\beta E_i}}$$

令$Z = \sum_i g_i e^{-\beta E_i}$，并称$Z$为配分函数。因此$e^{-\alpha} = N/Z$，

于是$N_i = N g_i e^{-\beta E_i}/Z$。

又由$\sum_i N_i E_i = E$有$\sum_i N_i E_i = \frac{N}{Z}\sum_i g_i E_i e^{-\beta E_i}$，则系统的平均能量为

$$\overline{E} = \frac{E}{N} = \frac{\sum_i g_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i g_i e^{-\beta E_i}} \tag{8-16}$$

由(8-16)式可见，系统中粒子的平均能量与分布无关。由于系统的g_i和E_i都是固定的，因此$\overline{E}$只与β有关。当系统与外界有热交换时，$\overline{E}$发生变化，β也随之改变。因此β有着与温度相同的性质。从(8-16)式可知，当$\overline{E}$增加时β是减少的一点与温度相反。即$\beta \propto \frac{1}{T}$，引入比例常数则$\beta = 1/kT$。其中$k$称为玻尔兹曼常数，$k = 1.38 \times 10^{-23} \mathrm{JK}^{-1}$。而$T$是绝对温度。这$M$-$B$分布可以写成

$$N_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-E_i/kT} \tag{8-17}$$

下面对(8-17)式的意义作几点说明

1. 在温度为T时粒子占据E_i能级的几率为

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i}{Z} e^{-E_i/kT} = \frac{g_i e^{-E_i/kT}}{\sum_i g_i e^{-E_i/kT}} \tag{8-18}$$

2. $e^{-E_i/kT}$称为玻尔兹曼因子。我们这样来看它的物理意义：如果(8-18)式中没有这个因子，则粒子占据E_i能级的几率就应该是$g_i / \sum_i g_i$。其中g_i为能级E_i对应的量子态数

（简并度），$\sum_i g_i$为各能级对应的量子态数的总和，即总量子态数。现在每个能级的量子态数都乘以一个小于1的因子$e^{-E_i/kT}$。即对量子态数g_i打了一个折扣，使g_i的有效值仅为$g_i e^{-E_i/kT}$。因此我们称$g_i e^{-E_i/kT}$为能级E_i对应的有效态数。

这样玻尔兹曼因子$e^{-E_i/kT}$就表示在温度为T时，能级E_i上的一个量子态被粒子占据的几率。显然在同一温度下，玻尔兹曼因子给予不同能级的量子态以不同的占据几率。但它总是力图使高能级的占据几率小于低能级的占据几率。

3．根据2的讨论，配分函数$Z = \sum g_i e^{-E_i/kT}$的物理意义就是所有能级的有效状态总和。因此能级E_i的有效状态$g_i e^{-E_i/kT}$与有效状态总和Z的比值就表示粒子占据E_i能级的几率。

系统的配分函数很重要，只要其具体形式确定了，M-B分布也就确定了。而配分函数的确定要根据系统的能级状况及简并度而定。

作为一个特例，当能量是连续变化时，需要用微分或积分形式来表示M-B分布，即

$$dN = \frac{N}{Z} e^{-E/kT} \rho(E) dE \tag{8-19}$$

$$Z = \int_0^\infty \rho(E) e^{-E/kT} dE \tag{8-20}$$

其中dN表示能量在E到$E+dE$间隔内的粒子数。$\rho(E)dE$表示在E到$E+dE$内的状态数，而$\rho(E)$则称为态密度（单位能量间隔中的状态数）。

小　　结

本章主要内容：

一、统计方法基本概念

1. 分布概念：粒子按能级的分配称为粒子按能量的分布。分布必须满足粒子数守恒和能量守恒两个条件（这里主要是指对孤立系统和经典统计而言）。

2. 宏观态和微观态：一种分布就是一个宏观态；一个宏观态对应了多个微观态。

3. 等几率假设：当系统处于平衡态时，每一种微观态出现的可能性是均等的，即等几率的。则包含微观态越多的宏观态出现的几率就越大。出现几率最大的宏观态称为最可几分布态，即平衡态。

二、麦克斯韦-玻耳兹曼统计

在该统计中，微观粒子之间是可以区分的，不受量子力学粒子全同性原理和泡利原理的限制，故又称为经典统计。

分布律　$N_i = g_i e^{-\alpha-\beta E_i}$

配分函数　$Z = \sum_i g_i e^{-\beta E_i}$

其中　$e^{-\alpha} = N/Z$；$\beta = 1/kT$。

当能量连续变化时

$$dN = \frac{N}{Z} e^{-E/kT} \rho(E) dE$$

$$Z = \int_0^\infty \rho(E) e^{-E/kT} dE$$

习　　题

8-1 有N个可区分的粒子，分布在两个能级上，有m个

粒子分布在E_1能级上，$N-m$个粒子分布在E_2上。试证最可几分布为$m=N/2$。

8-2 已知有3000个粒子，可以处在$E=0,\varepsilon,2\varepsilon$的三个能级上（简并度都是1）。求最可几分布，假定总能量为3000ε。

8-3 对于限制在体积$V=L^3$的箱子中的单原子理想气体，试导出系统的态密度$\rho(E)$及配分函数。

8-4 由上题导出的$\rho(E)$和Z，导出麦克斯韦分布函数

$$f(v)=\frac{dN}{Ndv}=4\pi\left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2}v^2e^{-\mu^2v/2kT}$$

8-5 对气体的压强有$p=-N\dfrac{\partial\overline{E}}{\partial V}$，试证明

$$P=NkT\frac{\partial\ln Z}{\partial V}$$

并由此式写出理想气体状态方程$PV=NkT$。

8-6 证明对气体的内能有$E=NkT^2\dfrac{\partial\ln Z}{\partial T}$，对单原子理想气体则有$E=\dfrac{3}{2}NkT$。

第九章　量子统计简介

在M-B统计理论中，认为全同粒子是可分辨的，这一点与实际情况是有差异的。随着量子力学的发展，人们认识到微观粒子的运动服从量子力学规律，并证明了两个全同粒子交换位置并不形成一个新的量子态，即全同粒子是不可分辨的。所以如上一章那样给微观粒子加标号的作法是不正确

的。实验证明，M-B统计理论的结果只在没有简并的情况下才与实验结果相符合。

另一方面，量子力学又证明了粒子具有自旋。自旋为半整数的粒子如电子、质子、中子等必须服从泡利不相容原理。这类粒子称为费米子。即每一个量子态只能容纳一个费米子。而自旋为整数的粒子如光子、介子、声子等称为玻色子，这类粒子不受泡利原理的限制。即每个量子态所容纳的粒子数没有限制。

由上面讨论知，全同性原理将给量子统计和经典统计带来重要的差别；而泡利原理又将给费米子和玻色子的统计带来重要差别。因此，量子统计又分成两种：费米-狄喇克统计和玻色-爱因斯坦统计。

§9-1 费米-狄喇克统计及应用简例

系统由大数全同费米子组成，粒子不可区分。对N_i个处在E_i状态的粒子，如果置换其中的粒子，不会改变其微观态。且粒子服从泡利不相容原理。

一、任意宏观态所包含的微观态数

仍考虑孤立系统，满足粒子数守恒及能量守恒条件

$$\begin{cases}\sum\limits_i N_i = N \\ \sum\limits_i N_i E_i = E\end{cases} \qquad (9\text{-}1)$$

设系统的能级为E_1，$E_2\cdots,E_i$，$\cdots$，对应的简并度为g_1，g_2，$\cdots,g_i,\cdots$。根据泡利不相容原理，每个能级所容纳的粒子数不能大于g_i。则对任意宏观态可表示如下

能级　E_1、E_2、$\cdots$、E_i、$\cdots$

简并度　g_1、g_2、…、g_i、…　(9-2)

分布　N_1、N_2、…、N_i、…

条件　$N_i \leqslant g_i$

这个宏观态所包含的微观态数可由下面计算得出。对能量为E_i的能级有g_i个量子态。根据泡利不相容原理，处在每一个态的粒子数只能是0和1。又根据全同性原理，N_i个粒子间不可区分，它们在E_i上的各态的不同排列不产生新的微观态。因此，N_i个粒子在E_i上的g_i个量子态上的微观状态数，就等于从g_i个元素中取N_i个元素的组合数，即

$$W_i = \frac{g_i!}{N_i!(g_i-N_i)!} \tag{9-3}$$

把所有能级上的微观态数计入后，由(9-2)式表示的分布所包含的总的微观态数就应为(9-3)式对i求乘积，即

$$W = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!(g_i-N_i)!} \tag{9-4}$$

在平衡态时，W取最大值。

二、费米-狄喇克分布

仍照用前面求M-B分布的方法。对(9-4)式取自然对数

$$\ln W = \sum_i [\ln g_i! - \ln N_i! - \ln(g_i - N_i)!] \tag{9-5}$$

用斯特林公式化简上式

$$\ln W = \sum_i [g_i \ln g_i - N_i \ln N_i - (g_i - N_i)\ln(g_i - N_i)]$$

当系统达到平衡态时有$\delta \ln W = 0$，从而得

$$\sum_i [\ln N_i - \ln(g_i - N_i)]\delta N_i = 0 \tag{9-6}$$

将(9-1)两式微分，引入常数α、β，并与(9-6)式相加，则可得

$$\ln N_i - \ln(g_i - N_i) + \alpha + \beta E_i = 0$$

即 $$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta E_i} + 1} \qquad (9-7)$$

同样，在此处$\beta = 1/kT$。并定义$\alpha = -E_f/kT$，E_f称为费米能，是个与温度有关的量。则

$$N_i = \frac{g_i}{e^{(E_i - E_f)/kT} + 1} \qquad (9-8)$$

在能级E_i上的每个量子态被占据的几率为

$$f(E_i) = \frac{N_i}{g_i} = \frac{1}{e^{(E_i - E_f)/kT} + 1} \qquad (9-9)$$

(9-9)式称为费米-狄喇克分布函数。简称F-D分布。图(9-1)给出了这个函数在$T=0\text{K}$和$T>0\text{K}$时的曲线。

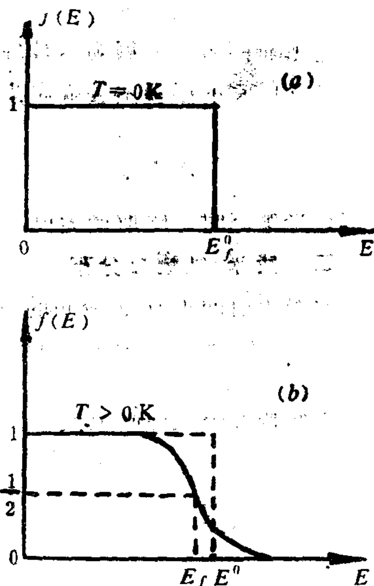


图9-1

F-D分布有如下特点：

1．当$T=0\text{K}$时，量子态被占据的几率为

$$f(E) = \begin{cases} 1 & E < E_f^0 \\ 0 & E > E_f^0 \end{cases}$$

即在绝对零度时，能量比E_f^0低的能级全部被占据，而比E_f^0高的能级全部空着。如图(9-1a)所示。E_f^0称为绝对零度时的费米

能。

2． 当$T>0$K时，分布曲线如图(9-1b)所示。可以看出在$E>E_f^0$的能级上均有粒子；在$E=E_f$处$f(E)=\frac{1}{2}$。

E_f称为TK时的费米能，也就是占据几率为$\frac{1}{2}$的能级所具有的能量。

3． 当$f(E_i)=N_i/g_i \ll 1$时，$e^{(E_i-E_f)/kT}+1 \gg 1$，则其中1可忽略，则分布函数变为$M-B$分布$f(E_i)=g_i e^{-\alpha-\beta E_i}$。这说明当每一能级上粒子数都较少时，粒子所占据的量子态是非简并的。从而可由量子统计过渡到经典统计。可见，只有在非简并的条件下，全同粒子才是可分辨的。

三、金属中电子的分布　费米能

金属中的电子是费米子，服从$F-D$分布。

1． 绝对零度时的费米能

金属中的自由电子在填充能级时要遵守泡利不相容原理和最小能量原理。由于泡利原理的限制，即使在$T=0$K时，金属中的自由电子也不能都处在能量最低的能级上，而是每个能级至多能容纳两个自旋相反的电子。

按能量最小原理，电子从最低能级开始填充。每个能级填两个自旋相反的电子，逐渐向上填充。假定在能级E_f^0上正好填完所有电子，则这个能级就是绝对零度时的费米能级。所对应的能量E_f^0称为费米能，它是在绝对零度下自由电子可能具有的最大能量。因此，费米能级的存在是泡利不相容原理和能量最小原理的必然结果。

由于金属中自由电子的能级数目巨大，能级间隔很小，

因此可把其能量视为连续的。在 E 到 $E+\mathrm{d}E$ 间的量子态的数目为（见习题8-3）

$$2\rho(E)\mathrm{d}E = 4\pi V\left(\frac{2\mu}{h^2}\right)^{3/2}\sqrt{E}\,\mathrm{d}E \qquad (9\text{-}10)$$

上式右边乘 2 是由于考虑了电子自旋后的结果。因此能量 E 到 $E+\mathrm{d}E$ 间隔内所填充的电子数为

$$\mathrm{d}N = 2f(E)\rho(E)\mathrm{d}E = \frac{2\rho(E)\mathrm{d}E}{\mathrm{e}^{(E-E_f)/kT}+1} \qquad (9\text{-}11)$$

当 $T=0\mathrm{K}$ 时

$$f(E) = \begin{cases} 1 & E < E_f^\circ \\ 0 & E > E_f^\circ \end{cases}$$

则
$$N = \int \mathrm{d}N = \int_0^{E_f^\circ} 2\rho(E)\mathrm{d}E$$

$$= \int_0^{E_f^\circ} 4\pi V\left(\frac{2\mu}{h^2}\right)^{3/2}\sqrt{E}\,\mathrm{d}E$$

$$= \frac{8\pi V}{3}\left(\frac{2\mu E_f^\circ}{h^2}\right)^{3/2} \qquad (9\text{-}12)$$

设金属中自由电子密度为 $n=N/V$。则由（9-12）式得 $T=0\mathrm{K}$ 时的费米能为

$$E_f^\circ = \frac{h^2}{8\mu}\left(\frac{3n}{\pi}\right)^{2/3} \approx 5.84\times10^{-38}n^{2/3}\ \mathrm{J} \qquad (9\text{-}13)$$

可见金属的费米能 E_f° 只与金属中自由电子密度 n 的 2/3 次方成正比。而与其它因素无关。

在$T=0\text{K}$时，电子的平均能量为

$$\overline{E}^{\circ}=\frac{1}{N}\int E\,\mathrm{d}N=\frac{2}{N}\int_{0}^{E_f^{\circ}}Ef(E)\rho(E)\,\mathrm{d}E$$

$$=\frac{4\pi V}{N}\left(\frac{2\mu}{h^2}\right)^{3/2}\int_{0}^{E_f^{\circ}}E^{3/2}\,\mathrm{d}E \tag{9-14}$$

再利用（9-12）式得

$$\overline{E}^{\circ}=\frac{3}{5}E_f^{\circ} \tag{9-15}$$

对于铜$E_f^{\circ}=1.13\times10^{-18}\text{J}$，则$T=0\text{K}$时铜中自由电子应有$6.77\times10^{-19}\text{J}$的平均能，而对理想气体来说，分子的平均能量要达到这个数值其温度必须达到3×10^4 K才有可能。可见"电子气"与经典气体的行为是大不相同的。

2． 常温时的费米能 电子比热

在$T>0\text{K}$时，但温度又不太高时，即在$KT\ll E_f$的情况下，应用F-D分布，进行适当的计算后表明，这时的E_f与E_f°的数值相差不太大。E_f的一级近似为$E_f\approx E_f^{\circ}$。二级近似为

$$E_f\approx E_f^{\circ}\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{E_f^{\circ}}\right)^2\right] \tag{9-16}$$

用F-D分布还可算出电子的平均能量

$$\overline{E}=\frac{3}{5}E_f^{\circ}\left[1+\frac{5}{12}\pi^2\left(\frac{kT}{E_f^{\circ}}\right)^2\right] \tag{9-17}$$

在一般情况下$kT \ll E_f$，则$\overline{E} \approx \frac{3}{5} E_f^o$。$N$个电子的总能量$N\overline{E} = \frac{3}{5} N E_f^o$。这说明当温度变化时，只有一小部分电子能量受到影响。由（9-17）式可算出每个电子在常温时所贡献的比热为

$$c_v = \frac{\partial \overline{E}}{\partial T} = \frac{\pi^2 k^2 T}{2 E_f^o} \tag{9-18}$$

这是一个很小的量。所以，通常情况下电子对固体比热的贡献很小。

§9-2 玻色-爱因斯坦统计及应用简例

玻色-爱因斯坦统计是关于玻色子的统计理论。玻色子不受泡利不相容原理的限制，即每一个量子态可以容纳任意多的粒子。

一、任意宏观态所包含的微观态数

设系统是孤立的，满足粒子数守恒和能量守恒条件

$$\sum_i N_i = N$$

$$\sum_i N_i E_i = E \tag{9-19}$$

任意宏观态分布可表示如下

能　级　E_1、E_2、…、E_i、…

简并度　g_1、g_2、…、g_i、…　　（9-20）

粒子数　N_1、N_2、…、N_i、…

对这个宏观态所包含的微观态数可以这样计算：由于不

表(9-1)　N_i个粒子任意分布在g_i个态中

	1	2	3	4	……	g_i-1	
0 0	0	0 0 0		0 0	……	0	0 0

受泡利原理的限制，在能级E_i的g_i个量子态上每个态的粒子数不限。为计算N_i处于E_i上的可能状态数，可以把g_i个量子态排列成一行，形成g_i个盒子，N_i个粒子可以任意分布于其中，如表（9-1）所示。把相邻盒子的“隔板”编成号，一共有g_i-1个“隔板”。

N_i个粒子和g_i-1个隔板排成一行，可能的全排列为（N_i+g_i-1）!个。但因隔板之间不能进行相互交换，或隔板间的交换不产生新的分布。因此，上面的计数要除以（g_i-1）!。同样，因为粒子间不可区分，调换粒子也不增加新的状态。因此还要除以N_i!。最后得N_i个粒子在g_i个量子态上任意排布的可能微观状态数为

$$W_i=\frac{(N_i+g_i-1)!}{N_i!(g_i-1)!} \tag{9-21}$$

则（9-20）式表示的宏观态所包含的总微观状态数为对上式的求积

$$W=\prod_i\frac{(N_i+g_i-1)!}{N_i!(g_i-1)!} \tag{9-22}$$

二、玻色-爱因斯坦分布

同样，当系统达到平衡态时即达到了最可几分布状态。与前面求M-B分布和F-D分布同样的方法，可以确定玻色-爱因斯坦分布为

$$N_i=\frac{g_i}{e^{\alpha+\beta E_i}-1} \tag{9-23}$$

其中$\beta=1/kT$。其分布函数为

$$f(E_i)=\frac{N_i}{g_i}=\frac{1}{e^{\alpha+\beta E_i}-1} \tag{9-24}$$

简称为B-E分布。表示能量为E_i的一个量子态被粒子占据的几率。也可以看成是E_i的一个量子态上的平均粒子数。其中α不再具有与费米能相对应的意义。α应由具体的系统而定，但必须使N_i为正，即必须使$e^{\alpha+\beta E_i}>1$，或$\alpha+E_i/kT>0$。

当$e^{\alpha+\beta E_i}\gg1$时，（9-24）式分母中的1可以略去，则B-E分布过渡到M-B分布。

二、玻色凝结

由于玻色子不受泡利原理的限制，故当温度足够低时，粒子将集中到最低的能级上。这种现象就称为玻色凝结。

令$\alpha=-\varepsilon/kT$，则$N_i=g_i(e^{(E_i-\varepsilon)/kT}-1)^{-1}$。由于$N_i$不能为负值，则要求$E_i>\varepsilon$。如果最低能量为零，则$\varepsilon<0$。由条件$\sum\limits_i N_i=N$可以确定$\varepsilon$，即

$$N=\sum_i\frac{g_i}{e^{(E_i-\varepsilon)/kT}-1} \tag{9-25}$$

注意E_i和g_i都与温度无关。故在N一定时，温度越高ε的值越低。当温度足够高时，可用积分来代替（9-25）式。即

$$N=\int_0^\infty\frac{\rho(E)\mathrm{d}E}{e^{(E-\varepsilon)/kT}-1}=2\pi V\left(\frac{2\mu}{h^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty\frac{\sqrt{E}\mathrm{d}E}{e^{(E-\varepsilon)/kT}-1} \tag{9-26}$$

其中$\rho(E)\mathrm{d}E$（见习题8—3）是代替g_i的。当温度下降时ε值升高。当T降到某一临界温度T_c时，ε将升高趋近于零。

令$\varepsilon = 0$可确定T_c，即

$$N = 2\pi V\left(\frac{2\mu}{h^2}\right)^{3/2}\int_0^{\infty}\frac{\sqrt{E}\,\mathrm{d}E}{\mathrm{e}^{E/kT_c}-1} \qquad (9\text{-}27)$$

令$x = E/kT_c$，则上式化为

$$N = 2\pi V\left(\frac{2\mu kT_c}{h^2}\right)^{3/2}\int_0^{\infty}\frac{\sqrt{x}\,\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x-1} \qquad (9\text{-}28)$$

而 $\int_0^{\infty}\frac{\sqrt{x}\,\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x-1} = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\times 2.612$，则

$$T_c = \frac{1}{(2.612)^{2/3}}\cdot\frac{h^2}{2\pi\mu k}\cdot\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \qquad (9\text{-}29)$$

由于ε必须小于零，当$T<T_c$时，ε不能再增加到大于零，则（9-26）式中的积分项不再能保持不变。即条件$\sum\limits_i N_i = N$不能被满足。原因是当把（9-25）式变成（9-26)式时，在$\rho(E)\mathrm{d}E$中有一个$\sqrt{E}$的因子，这样就把$E=0$的项去掉了。不过在温度较高时，该项是一个可以忽略的小量。但是，当温度较低时，特别是在接近绝对零度时，粒子将全部集中到最低能级上。因此$E=0$的这一项就变得重要了。故当T在T_c附近时，（9-26）式应改写为

$$N = N_0 + 2\pi V\left(\frac{2\mu}{h^2}\right)^{3/2}\int_0^{\infty}\frac{\sqrt{E}\,\mathrm{d}E}{\mathrm{e}^{E/kT}-1} \qquad (9\text{-}30)$$

其中N_0是温度为T时处在能级$E=0$上的粒子数。由于T在T_c附近，故在第二项中取$\varepsilon=0$。这时当T再降低时，(9-30）式的第二项就减小，而第一项增大，故保持了粒子数守恒。

令$x = E/kT$，则（9-30）式为

$$N = N_0 + 2\pi V\left(\frac{2\mu kT}{h^2}\right)^{3/2}\int_0^{\infty}\frac{\sqrt{x}\,\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x-1} \qquad (9\text{-}31)$$

将(9-28)式代入得

$$N = N_0 + N\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \qquad (9-32)$$

则$E=0$能级上的粒子数为

$$N_0 = N\left[1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\right] \qquad (9-33)$$

(9-33)式说明，当$T<T_c$时，玻色子将在$E=0$的能级上迅速聚集。其粒子数N_0与总粒子数具有相同的数量级。这一现象称为玻色-爱因斯坦凝结。T_c称为凝结温度。人们目前已知的一些低温现象如超流、超导等就可能与玻色凝结有关。

小　结

本章主要是关于费米子和玻色子两种微观粒子的统计理论。

一、费米统计($F-D$)：粒子不可区分，但服从泡利不相容原理。

分布律　$N_i = \dfrac{g_i}{e^{\alpha+\beta E_i}+1}$

其中$e^{\alpha} = -\beta E_f$，$\beta = 1/kT$。E_f为费米能。

二、费米统计对金属中自由电子的应用。在$T=0$K时，电子将占满所有小于费米能的能级。在$T>0$K时，一部分电子受到热激发将占据高于费米能的能级。

三、玻色统计($B-E$)：粒子不可区分，且不服从泡利原理。

分布律　$N_i = \dfrac{g_i}{e^{\alpha+\beta E_i}-1}$

四、玻色凝结

由于不受泡利原理的限制，当$T<T_c$时，玻色粒子将迅速地在$E=0$的能级上凝结。

习 题

9-1 根据费米-狄喇克分布函数，推导电子气的速率分布式。

9-2 设$T=0K$时与E_f^0对应的速率为v_{max}。试计算此时电子的平均速率。并计算当$E_f^0=5eV$时平均速率的值。

9-3 当垂直于金属表面的电子分速度大于v_{0x}时，电子就能穿过金属表面。v_{0x}满足$\frac{1}{2}\mu v_{0x}^2-E_f\gg kT$。试计算单位时间内从金属表面单位面积放出的电子数。

9-4 根据公式$P=-\sum_i N_i\frac{\partial E_i}{\partial V}$证明：光子气体的压强$P=u/3$。其中$u=E/V$是辐射的能量密度。

9-5 光子是玻色子，平衡态时满足$B-E$分布。试由此导出普朗克黑体辐射公式：

$$e(\nu,\ T)=\frac{8\pi V}{c^3}\cdot\frac{\hbar\nu^3}{e^{h\nu/kT}-1}$$

其中$\rho(\nu,\ T)$是在单位时间内，频率ν附近单位频率间隔内的辐射能量。

9-6 固体中某种准粒子遵从玻色分布。满足关系$\omega=Ak^2$。试证明在低温范围，这种准粒子的激发所导致的热容与$T^{3/2}$成比例（铁磁体中的自旋波具有这种性质）。

第三篇 量子力学在固体物理中的应用

第十章 关于晶体的一些基本概念

固体物理主要研究对象是晶体，故在讨论固体物理问题之前，先得了解晶体的一些知识。本章主要介绍晶体结构与晶体结合（结合力和结合能）的一些基本概念及其具体类型。

§10-1 晶体结构简介

固体可分为晶态和非晶态两大类。原子（或离子、分子）的规则排列是晶态固体物质共同的也是最基本的特点，是研究晶体的宏观性质和各种微观过程的重要基础。

一个理想晶体可以看成是由全同的原子或原子群沿空间三个不同的方向，各按一定的距离周期性地平移而构成的。这样的原子或原子群就是晶体的基本结构单元（称为基元）。简单晶体如铜、银、铁和碱金属的基元就是单个原子。有些晶体的基元由多个原子或分子组成，如金属间化合物$NaCd_2$的基元包含1192个原子。在空间点阵学说中用一些空间点代表基元中的相同位置（例如基元的重心），称为格点。这些格点的总体称为点阵。作许多平行的直线族通过点阵中的格点就形成了一个空间网格，称为晶格。在晶格的每一个格点上以同样的配置方式附加上一个基元，就得到了实际的晶体结构。格点、点阵和晶格概括地反映了晶体中原子有规则排列的周期性特征。

由于晶格的周期性，可以在其中选取一定的单元，如图10-1中以格点为顶点，以a、b、c为棱边的平行六面体，将它每次位移a，或b，或c，不断地重复平移，就可以得出整个晶格，这样的重复单元称为晶胞。a、b、c代表晶胞的三个棱边长与取向，称为平移矢量。晶胞和平移矢量可以有各种不同的选取方法，其结果都给出完全一样的晶格。在固体物理学中常选取体积最小的晶胞，称为原胞。原胞的格点在顶角上，内部和面上都不含有其它格点。每个原胞的八个顶角上的格点为八个原胞所有，故每个原胞平均只含有一个格点。原胞是晶格的最小周期单元，其平移矢量称为基本平移矢量（基矢）。

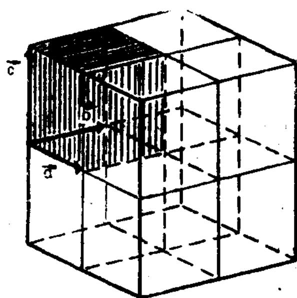


图10-1

除了周期性外，每种晶体还有自己特殊的对称性。为同时反映晶体的对称特性，结晶学上所取的原胞体积不一定最小，结点不仅在顶角上，通常还出现在体心或面心处，但原胞的边长总是一个周期。立方晶系的三个基矢长度相等且互相垂直，即 $a=b=c$；a⊥b，b⊥c，c⊥a。立方晶系的原胞有简立方、体心立方和面心立方三种，如图10-2所示。立方晶胞的棱边称为晶轴，棱边长 a 称为晶格常数。简立方只在八个顶角上有格点，每个晶胞只包含一个格点，与固体物理学中原胞一致。体心立方除顶角上有格点外，还有一个格点在立方体的中心，晶胞中就包含了两个格点。固体物理学中常要求原胞中只包含一个格点，则选取如图10-3（a）中虚线所示的原胞。可以证明，这样选取的原胞体积为

$\frac{1}{2}a^3$。面心立方除顶角上有格点外，在立方体六个面的中心还各有一个格点。因面心上的格点为相邻的两个晶胞所共有，六个面心格点相当于只有3个属于这个晶胞，所以面心立方晶胞中包含有四个格点。固体物理学中对这种晶格则选取如图10-3(b)中虚线所示的原胞，面心立方的六个面心格点和两个顶角格点构成了新取原胞的八个顶角格点。可以证明，这种原胞体积为$\frac{1}{4}a^3$。

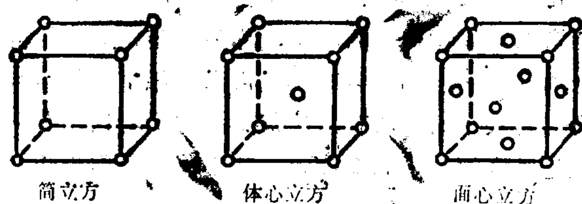


图10-2

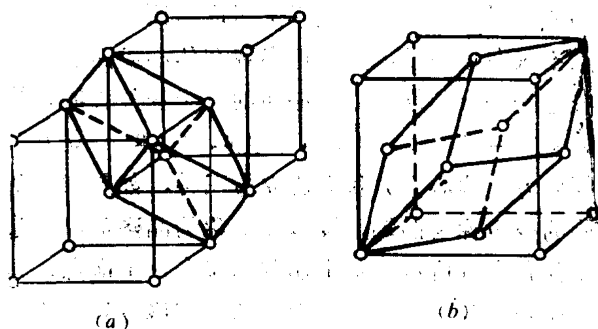


图10-3

实际晶体的晶格又可以分为简单晶格和复式晶格，在简单晶格中每个原胞只含有一个原子，在复式晶格中每个原胞

含有两个以上的原子。如果晶格由完全相同的一种原子组成，而且每个原子周围的情况都一样，则这种原子所组成的网格与由格点所组成的晶格相同，称为简单晶格。具有体心立方结构的碱金属和具有面心立方结构的金、银、铜晶体都是简单晶格。如果晶体的基元中包含两种或两种以上的原子，每种原子都各自构成和格点相同的网格，这些网格相对地有位移，则称此晶体的原子所形成的晶格为复式晶格。例如氯化钠晶体就是由一个Na^+离子和一个Cl^-离子组成一个基元构成的面心立方晶格，也可以看成是Na^+离子的面心立方晶格与Cl^-离子的面心立方晶格沿空间对角线方向错开$\frac{\sqrt{3}}{2}a$的距离组成的复式晶格。有些晶格虽然由一种原子组成，但每个原子周围的情况并不一样，也可以构成复式晶格，如金刚石、锗、硅等元素的晶体。金刚石晶体结构如图10-4所示，在一个面心立方晶胞内还有四个原子，分别位于四个空间对角线的$\frac{1}{4}$处。由于相邻两个碳原子价键的取向不同，它们周围的情况不同，成为复式晶格。这是由两个面心立方晶格相互沿空间对角线位移$\frac{1}{4}$的长度套构而成的，晶胞中含有两个不等同的碳原子。

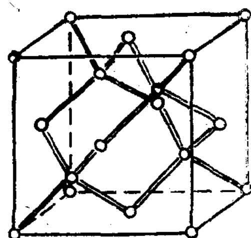


图10-4

§10-2　原子间结合力的一般性质

自由原子结合成晶体时，原子的外层价电子重新分布，产生不同类型的结合力，使得所构成的晶态系统的总能量降低，从而形成不同类型的稳定晶体。按结合力的性质和特点，晶体可分为五种类型：离子晶体（离子结合），共价晶体（共价结合），金属晶体（金属结合），分子晶体（范德瓦尔斯结合）和氢键晶体（氢键结合）。

虽然不同晶体结合力的类型和大小不同，但是在任何晶体中，两个原子（或离子、分子）之间的相互作用力或相互作用势与它们间距离的关系在定性上是一致的。当两原子间距离较远时，相互作用力为零，随着距离的减小，两原子异性电荷之间的库仑引力逐步增强，当距离进一步减小时，同性电荷之间的库仑斥力和两原子内层电子云重叠导致的由泡利原理引起的排斥力急速增大，使排斥力在近距离情况下取代吸引力而起主要作用。原子间距离 r 与相互作用势能 $u(r)$ 的关系曲

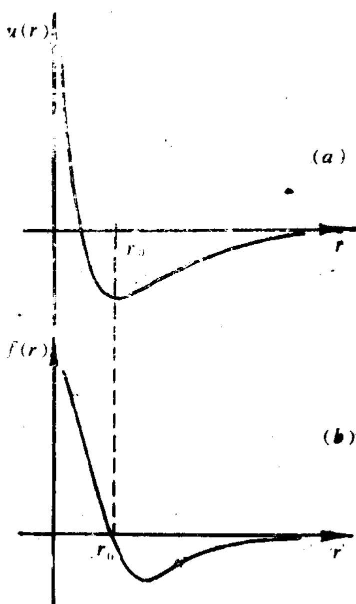


图10-5

线如图10-5（a）所示。

两原子间相互作用力$f(r)=-\frac{du(r)}{dr}$，则可得图10-5（b）所示的相互作用力曲线。由图可见，存在一个原子间相互作用力平衡距离r_0，当$r>r_0$时，$f(r)<0$，引力大于斥力，总的相互作用为引力；当$r<r_0$时，$f(r)>0$，斥力大于引力，总的相互作用为斥力；当$r=r_0$时，$f(r_0)=0$，引力和斥力相抵消。由$\left.\frac{du(r)}{dr}\right|_{r_0}=0$，可得平衡距离$r_0$，此时二原子体系处于稳定状态。

如果选取两原子相距无穷远时为相互作用势能的零点，稳定组态能$u(r_0)$就是负值。一般可将两个原子的相互作用势能表述为幂函数

$$u(r)=-\frac{a}{r^n}+\frac{b}{r^m} \tag{10-1}$$

其中a、b、m、n表征二原子特性，为大于零的常数。式中第一项为负，对应于与吸引力相关的能量，第二项为正，对应于与排斥力相关的能量。

由于$u(r)$在r_0处有最小值，由（10-1）式得

$$\left.\frac{d^2u(r)}{dr^2}\right|_{r_0}=-n(n+1)\frac{a}{r_0^{n+2}}$$

$$+m(m+1)\frac{b}{r_0^{m+2}}>0$$

又由$\left.\frac{du(r)}{dr}\right|_{r_0}=0$，得$r_0^{m-n}=\frac{mb}{na}$，代入上式后可得$m>n$。这一结果表明，以（10-1）式描述的两个原子的相

互作用势能中，排斥力的作用范围比吸引力的作用范围短，即与前面定性描述的相互作用力和距离的关系相吻合。

§10-3　晶体的结合与结合能

晶体中所有原子的总相互作用势能可以表示为所有原子对间相互作用势能之和。设晶体中 i 、j 两原子距离为r_{ij}，互作用势能为$u(r_{ij})$，则由N个原子组成的晶体总相互作用势能为

$$U=\frac{1}{2}\sum_{i}^{N}\sum_{j}^{N}{}'u(r_{ij}) \tag{10-2}$$

式中Σ'代表求和不包括 $i=j$ 项，引入$\frac{1}{2}$因子是因为每一对原子的互作用势能都计及了二次。如果忽略晶体表面层原子和内部原子对势能贡献的差别，则每个原子与晶体中所有其它原子的相互作用是相同的，因此（10-2）式可写为

$$U=\frac{1}{2}N\sum_{j}{}'u(r_{ij}) \tag{10-3}$$

晶体中各原子间距r_{ij}取决于具体的晶体结构和最近邻二原子间距 r，因此对于确定的晶体，上式可表达为最近邻原子间距 r 的函数$u(r)$或整个晶体体积V的函数$u(V)$。当晶体处于稳定状态时，$r=r_0$称为晶体的晶格常数；$V=V_0$时，总相互作用势能处于极小值$U=U_0$。

原子从自由状态结合为晶体的过程中释放出来的能量，即把晶体拆散为单个自由粒子所必须的能量称为晶体的结合能U_c，若不考虑原子的动能（在 0 K时），有$U_c=-U_0$。

通常以eV/atom或kJ/mol作为结合能的单位。结合能越大，形成的晶体越稳定。

下面分别讨论几种典型的晶体结合机制和结合能。

一、离子键与离子型晶体

元素周期表中第Ⅰ族碱金属元素与第Ⅶ族卤族元素化合物（如NaCl、CsCl等）所组成的晶体是典型的离子晶体。在这种晶体中，碱金属原子的最外层电子转移到卤族原子上，形成正、负两种离子。这些正、负离子的电子云分布近似于惰性气体原子的电子云球对称分布，只是在相互接触的地方有一些偏离，因此可以把这些正、负离子当作点电荷来处理，它们之间的吸引势能就是正、负电荷的静电势能。

由（10-3）式，N个正、负离子组成的晶体结合能为

$$U=\frac{N}{2}\sum_{j}{}'u(r_{ij})=-\frac{N}{2}\sum_{j}{}'\left\{\pm\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_{ij}}-\frac{b}{r_{ij}^m}\right\} \qquad (10-4)$$

第一项的正、负号分别对应于异号电荷和同号电荷的互作用。

设r_0为最近邻两离子的距离，则$r_{ij}=C_jr_0$，C_j是由晶体几何结构决定的常数。若令

$$\alpha=\sum_{j}{}'\pm\frac{1}{C_j},\quad B=\sum_{j}{}'\frac{b}{C_j^m}$$

则（10-4）式可写为

$$U=-\frac{N}{2}\left(\frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}-\frac{B}{r_0^m}\right) \qquad (10-5)$$

其中α称为马德隆常数，仅由晶体的几何结构决定，B和m为晶格参量。

二、共价键和共价型晶体

氢分子的结合是共价键结合的一个简单例子。下面用海特勒-伦敦近似法讨论氢分子的结合能。

假定组成氢分子的两原子核A、B固定不动，略去电子自旋和轨道相互作用以及自旋之间的相互作用后，氢分子的哈密顿算符为

$$\hat{H} = -\left(\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + \frac{e_S^2}{r_{A1}}\right) - \left(\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + \frac{e_S^2}{r_{B2}}\right) - \left(\frac{e_S^2}{r_{A2}} + \frac{e_S^2}{r_{B1}} - \frac{e_S^2}{r_{12}} - \frac{e_S^2}{R_{AB}}\right) \quad (10-6)$$

其中$e_S = e\sqrt{2\pi\varepsilon_0}$，$\mu$为电子质量，第一项为原子$A$的哈密顿算符，第二项是原子$B$的哈密顿算符，第三项为原子$A$、$B$间的相互作用势能项。两个原子核与两电子的相互位置如图10-6所示。电子1和核A以及电子2和核B组成的原子基态波函数分别为

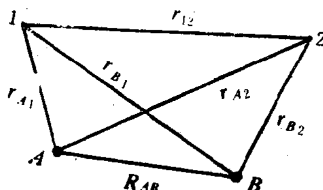


图10-6

$$\psi_{A1} = \frac{1}{\sqrt{\pi r_0^3}} e^{-\frac{r_{A1}}{r_0}}$$

$$\psi_{B2} = \frac{1}{\sqrt{\pi r_0^3}} e^{-\frac{r_{B2}}{r_0}} \quad (10-7)$$

其中$r_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2}$为第一玻尔半径。同样，电子2和核$A$以及电子1和核$B$组成的原子基态波函数分别为

$$\psi_{A2} = \frac{1}{\sqrt{\pi r_0^3}} e^{-\frac{r_{A2}}{r_0}}$$

$$\psi_{B1} = \frac{1}{\sqrt{\pi r_0^3}} e^{-\frac{r_{B1}}{r_0}} \qquad (10-8)$$

按照海特勒-伦敦法，将两氢原子间的相互作用看作微扰，由两氢原子的基态波函数构成两个近似波函数

$$\phi_1 = C_1[\psi_{A1}\psi_{B2} - \psi_{A2}\psi_{B1}]$$

$$\phi_2 = C_2[\psi_{A1}\psi_{B2} + \psi_{A2}\psi_{B1}] \qquad (10-9)$$

ϕ_1与两电子自旋平行的自旋波函数结合构成反对称波函数，ϕ_2与两电子自旋反平行的自旋波函数结合构成反对称近似波函数，然后由

$$E = \int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \qquad (10-10)$$

计算能量。（10-9）式中C_1、C_2为归一化常数，由归一化条件可以证明（作为习题10-7）

$$C_1^2 = \frac{1}{2(1-S)}, \qquad C_2^2 = \frac{1}{2(1+S)}$$

其中 $$S = \iint \psi_{A1}\psi_{B1}\psi_{A2}\psi_{B2} d\tau_1 d\tau_2 \qquad (10-11)$$

若以E_H表示氢原子基态能量，将（10-9）式代入（10-10）式可分别求得

$$E_1 = 2E_H + \frac{e_S^2}{R_{AB}} + \frac{K-J}{1-S}$$

$$E_2 = 2E_H + \frac{e_S^2}{R_{AB}} + \frac{K+J}{1+S} \qquad (10\text{-}12)$$

其中K和J表示下列积分

$$K = -\int \psi_{A1}^2 \frac{e_S^2}{r_{B1}} d\tau_1 - \int \psi_{B2}^2 \frac{e_S^2}{r_{A2}} d\tau_2$$

$$+ \iint \psi_{A1}^2 \frac{e_S^2}{r_{12}} \psi_{B2}^2 d\tau_1 d\tau_2$$

$$J = \frac{e_S^2}{2} \iint \psi_{A1}\psi_{B2}\psi_{B1}\psi_{A2} \left\{ \frac{2}{r_{12}} - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{A2}} \right.$$

$$\left. - \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{B2}} \right\} d\tau_1 d\tau_2$$

积分K的第一项为电子1在核B的场中的平均势能，第二项为电子2在核A场中的平均势能，第三项为两电子间的静电相互作用能，因此K称为库仑积分；积分J是由于原子间变换电子引起的交换相互作用能，称为交换积分，为负值，且有$|J| \gg K$。由（10-11）式给出的S为两氢原子基态波函数相互重叠程度的量度，其值在0与1的范围内变化，因而可得$E_2 < 2E_H < E_1$。E_1和E_2的差别在于（10-12)式中交换能J前面的符号。K和J的实际计算结果表明，E_1随R_{AB}的增加而单调地减小，即原子间相互排斥，不能组成稳定的氢分子；在ϕ_2态时，E_2在$R_{AB} = 1.518r_0 = 0.80\text{Å}$处有一极小值，当$R_{AB}$大于此值时，两原子相互吸引，当$R_{AB}$小于此值时两原

子互相排斥，即体系处于ϕ_2态时，两原子能结合成稳定的氢分子。而ϕ_2是两电子自旋反平行的态，称为成键轨道；ϕ_1是两电子自旋平行的态，称为反键轨道。

由此可得出一个普适的结论：电子配对是共价键的基本特征，成键时每个原子各贡献一个电子。因此，氢只能成形一个共价键。一般情况下，一个原子形成共价键的数目不能多于它的闭壳层外的电子数目，即共价键具有饱和性。此外，当一个原子形成一个以上的共价键时，这些键之间的方向位置是确定的，即共价键还具有方向性。

三、金属键和金属型晶体

金属键可以看成是共价键结合的一种特殊情况。因为大多数金属原子最外层电子少于四个，而用同一种原子组合成三维晶体，最低限度需要每个原子四个共价键。因此金属键是一种不饱和的共价键，各原子有空的电子轨道，泡利斥力和静电斥力影响较小，电子可以较自由地在原子间运动，使金属具有良好的导电性。而且，由于金属键不具有方向性，在结构上只要求离子实排列最紧密，以得到较低的势能，达到稳定的结合，所以金属型晶体通常呈现为三种密堆积方式：面心立方、六角密积和体心立方结构。

四、弱结合

上面介绍了三种相互作用较强的键结合方式，除此之外，当具有球对称电子云分布的中性原子结合成晶体时，原子之间存在一些弱得多的作用力，其中之一为范德瓦尔斯相互作用。这是由电子云球对称分布的原子或分子中因电子运动产生的瞬时不对称形成的电偶极矩感应作用，这种相互作用类似于金属键，既无方向性，也无饱和性。相距为 r 的两个中性原子间的相互作用势能可写为

$$u(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \qquad (10\text{-}13)$$

称为雷纳德-琼斯势，参数 ε 和 σ 由原子性质确定。

另一种弱结合方式为氢键，是氢原子与电负性强的原子（F、O、N 、Cl等）形成极性共价键后，带正电的氢核与另一电负性强的原子之间形成的弱键结合。

实际晶体往往表现为“混合键”，即一种晶体中同时出现几种结合形态，在此就不赘述了。

小　　结

一、在晶格的每一个格点上以同样的配置方式附加上一个基元，就得到了实际晶体结构。格点、点阵和晶格概括地反映了晶体中原子有规则排列的周期性特征。

二、固体物理学中的原胞是晶格的最小周期单元，每个原胞平均只含有一个格点。

三、在任何晶体中，两个原子之间的相互作用势 $u(r)$ 与它们间距离 r 的关系在定性上是一致的，可以表示为

$$u(r) = -\frac{a}{r^{n}} + \frac{b}{r^{m}}$$

其中第一项对应于与吸引力相关的能量，第二项对应于与排斥力相关的能量，且 $m > n$ 。

四、晶体中所有原子的总相互作用能可以表示为 i 、j 原子对间相互作用势 $u(r_{ij})$ 之和

$$U = \frac{1}{2}\sum_{i}^{N}\sum_{j}^{N}{}' u(r_{ij}) = \frac{N}{2}\sum_{j}{}' u(r_{ij})$$

当晶体处于稳定状态时，总相互作用能处于极小值 $U = U_0$。

若不考虑原子的动能（0K时），晶体的结合能$U_c = -U_0$。

五、离子晶体的结合能为

$$U = -\frac{N}{2}\left(\frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0} + \frac{B}{r_0^m}\right)$$

其中α为马德隆常数，B和m为晶格参量。

六、通过海特勒-伦敦近似法对氢分子结合能的计算，可以说明共价键的形成及特征。

七、范德瓦尔斯相互作用可表示为雷纳德-琼斯势

$$u(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]$$

参数ε和σ由原子性质确定。

习　　题

10-1　下面的图形是二维晶体的一部分，字母d、b、p、q分别代表不同的原子

qp　db　qp　db　qp　db

db　qp　db　qp　db　qp

qp　db　qp　db　qp　db

请指出（1）这是简单晶格还是复式晶格；（2）长方晶胞；（3）原胞；（4）上述两种晶胞的基元。

10-2　在直角坐标系中，格点由整数坐标点（n_1，n_2，n_3）表示，（1）如果n_i（$i=1$，2，3）全为偶数或全为奇数，这样的格点构成什么类型的晶格？（2）如果n_i之和为偶数，又构成什么样的晶格？

10-3　试证体心立方晶格和面心立方晶格中原胞体积分别等于立方晶胞体积的$\frac{1}{2}$和$\frac{1}{4}$。

10-4 两原子间相互作用能$u(r)=-\frac{a}{r^n}+\frac{b}{r^m}$，若$n=2$，$m=10$，当两原子形成一稳定分子时，核间距离为3Å，离解能为4eV，求a和b。

10-5 晶体平衡时体积为V_0，晶格常数为r_0，其体积弹性模量定义为$K=V_0\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{V_0}$，若原子间总相互作用势能可写为

$$U(r)=\frac{N}{2}\left(-\frac{\alpha}{r^n}+\frac{\beta}{r^m}\right)$$

试证体积弹性模量$K=|U_0|\left(\frac{mn}{9V_0}\right)$，$U_0$为平衡时总相互作用势能。

10-6 证明离子晶体的平衡原子间距可写为$r_0^{m-1}=\frac{4\pi\varepsilon_0 B}{\alpha e^2}m$，结合能为$U_0=-\frac{\alpha N e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left(1-\frac{1}{m}\right)$。

10-7 求（10-9）式中的归一化常数C_1和C_2。

10-8 某种原子的一组正交归一化p态波函数可写为$p_x=xf(r)$，$p_y=yf(r)$，$p_z=zf(r)$，考虑其线性组合$\psi=a_xp_x+a_yp_y+a_zp_z$。由四组系数（$a_x$，$a_y$，$a_z$）构成的四个归一化$p$态波函数$\psi$呈花瓣状指向正四面体的四个顶角（即立方体的四个不相邻顶角），试求出这四组系数。

10-9上题所得的四个新p态波函数与s态波函数S的线性组合为$\phi=bS+c\psi$，其中S是与p_x、p_y、p_z正交且归一化的波函数。试求使四个ϕ波函数正交归一化的b和c的值，并用S、p_x、p_y、p_z列出这四个ϕ波函数（这些就是形成金刚

石型共价键的sp^3杂化轨道波函数）。

第十一章 晶格振动和声子概念

本章由点阵振动的一般特性入手，分析点阵振动各种可能的振动模式，介绍格波和声子概念，在此基础上，以固体的热容量为例说明如何应用晶格振动和声子概念讨论固体的宏观热学性质。

11-1 原子链动力学

在上一章中讨论晶体的结合能时，为了简化问题，我们没有考虑原子的动能，即认为晶体中的原子都固定于各自的点阵位置不动。实际上，每个原子都在作无休止的热运动，而且这种热运动随温度的升高而增强。在常温下，可以认为原子以它们所占据的阵点为平衡位置作微振动，即原子振动的位移与原子间距相比很小。由于晶体内原子间存在相互作用力，使各原子的振动相互影响、相互联系，因此将晶体中原子的微振动称为点阵振动，或晶格振动。

一、单原子链动力学

我们首先讨论如图11-1所示的单原子链，即质量均为m的原子以平衡位置间距（晶格常数）a沿直线分布的一维晶体。暂先假设这个原子链为无限长，则所有原子的周围情况相同；并认为只在相邻原子间存在准弹性相互作用，若原子仅沿链长方向振动，且t时刻第n个原子离开平衡位置的值为x_n，则第n个原子的运动方程为

$$m\frac{d^2x_n}{dt^2}=-f(x_n-x_{n-1})-f(x_n-x_{n+1})$$

$$=f(x_{n-1}+x_{n+1}-2x_n) \qquad (11-1)$$

其中 f 为描述相邻原子间准弹性相互作用的力常数。每个原

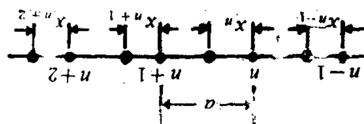


图11-1

子都有一个（11-1）型的运动方程，这一系列耦合微分方程的解可表为振幅为 A、圆频率为 ω 的行波

$$x_n = A\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega t-kna)} = A\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega(t-na/v)}$$

（11-2）

其中na为第 n 个原子的平衡位置相对于原点（第 0 个原子的平衡位置）的坐标，v 为波的传播速度，$k=\omega/v=\frac{2\pi}{\lambda}$为

为波矢量。由于(11-2)式是一系列耦合谐振子方程（11-1）的解，表明当一个原子振动时，其振动能将以行波的形式在晶体中传播。（11-2）式所表示的圆频率为 ω 的平面波称为格波。

由此可得到一些什么样的结论呢？

把解（11-2）代回微分方程（11-1），再除以x_n得

$$m\omega^2 = -f(\mathrm{e}^{-\mathrm{i}k^a} + \mathrm{e}^{\mathrm{i}k^a} - 2) = 4f\sin^2\left(\frac{k^a}{2}\right)$$

令 $\omega_m=\sqrt{\frac{4f}{m}}$，得

$$\omega=\omega_m\left|\sin\left(\frac{k^a}{2}\right)\right| \qquad (11-3)$$

为波矢 k 与格波圆频率 ω 的关系式，称为色散关系。图11-2

画出了ω与k的关系曲线，称为色散曲线。

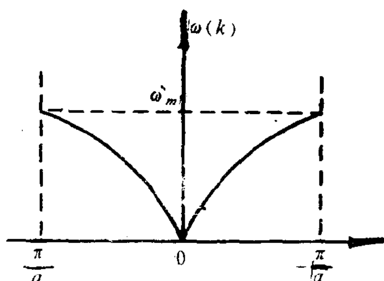


图11-2

因波速$v=\frac{\omega}{k}$，(11-3)式表明格波的传播速度一般是波长λ的函数。仅当波长比原子间距大得多，即$\lambda \gg a$（或$ka \ll 1$)时，$\sin\frac{ka}{2} \approx \frac{ka}{2}$，$\omega$与$k$成线性关系，传播速$v$与$\lambda$无关。此时，一维单原子链可看成一连续绳，格波就相当于连续介质中的弹性波。

在图11-2中我们只描绘了$-\frac{\pi}{a}<k\leqslant\frac{\pi}{a}$区间的色散曲线，实际上可以将此区间之外的任意波矢值k_l表示为

$$k_l = k + \frac{2\pi}{a} l \quad (l=\pm1, \pm2, \pm3\cdots) \qquad (11-4)$$

将上式代入(11-3)和(11-2)，所得格波频率和原子位移与代入k值所得结果完全相同，即在原子链中对应于k的振动状态与对应于任何一个波矢量$k+2\pi l/a$的振动状态是相同的。因此，对格波的讨论只需要在$-\frac{\pi}{a}<k\leqslant\frac{\pi}{a}$区间内进行，这一区间称为第一布里渊区，其中$k$取正、负值分别对应于向左、右方向传播的二格波。

格波的最大圆频率$\omega_m=\sqrt{\frac{4f}{m}}$称为该晶格的固有截止频率。当原子振动频率大于$\omega_m$时，为了满足(11-3)式，

k 必为虚数，由（11-2）式看出此时得到一个不能沿晶格传播的呈指数律衰减的运动。

在以上论述中，为了保证每个原子周围情况相同，我们假定了原子链为无限长。现在我们设想这个链由N个原子组成，且该链首尾相衔接成一闭合圆环，原子间距仍为 a，以致于所有原子周围的情况依然相同，则完全可以承继上面由无限长链得到的结果，这种由玻恩和冯·卡门引入的方法称为周期性边界条件。

若沿环形链将原子依次编号为1，2，3，…，N，则第 n 个与第 $n+N$个原子等同，因此$x_n = x_{n+N}$。将此条件代入（11-2）式得

$$e^{ikna} = e^{ik(n+N)a} \quad 或 \quad k = \frac{2\pi q}{Na} \qquad (11-5)$$

其中 q 为整数。在第一布里渊区 $-\frac{\pi}{a} < k \leqslant \frac{\pi}{a}$ 内，可得 $-\frac{N}{2} < q \leqslant \frac{N}{2}$，即存在$N$个可能的 k（以及与此对应的 ω）值。（11-3）式确定了 k 与 ω 在第一布里渊区内的一一对应关系，每一个 k 都对应于确定的 ω，即对应于确定的晶格振动状态，称为一个振动模式，且每个振动模式与其它振动模式无关，所以N个原子组成的环形链具有N个独立的振动模式。

二、双原子链动力学

现在我们讨论如图11-3所示的双原子链，即质量分别为M和m的原子以平衡位置间距 a（晶格常数$2a$）沿直线相间分布的一维复式晶格。设质量为M的原子位于…$2n-2$，$2n$，$2n+2$，…各点；质量为m的原子位于…$2n-1$，$2n+1$，

$2n+3$，…各点。类似于（11-1）式可列出双原子链的运动方程

$$M\frac{d^2x_{2n}}{dt^2}=f(x_{2n+1}+x_{2n-1}-2x_{2n})$$
$$m\frac{d^2x_{2n+1}}{dt^2}=f(x_{2n+2}+x_{2n}-2x_{2n+1}) \tag{11-6}$$

方程组（11-6）的解也可以表示为振幅分别为 A、B，圆频率为 ω 的格波

$$x_{2n}=Ae^{-i(\omega t-2nak)}$$
$$x_{2n+1}=Be^{-i[\omega t-2(n+1)ak]} \tag{11-7}$$

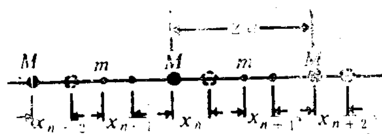


图11-3

A、B 分别对应于质量为 M 和 m 的原子的振幅。将上式代入（11-6）式，可得

$$(M\omega^2-2f)A+2Bf\cos ka=0$$
$$(m\omega^2-2f)B+2Af\cos ka=0 \tag{11-8}$$

A、B 有非零解的条件为系数行列式等于零，即

$$\begin{vmatrix}(M\omega^2-2f) & 2f\cos ka\\ 2f\cos ka & (m\omega^2-2f)\end{vmatrix}=0 \tag{11-9}$$

由上式解得

$$\omega^2=\frac{f}{mM}\{(m+M)\pm[m^2+M^2$$
$$+2mM\cos(2ka)]^{\frac{1}{2}}\} \tag{11-10}$$

上式中有两个圆频率值ω_+和ω_-与波矢量的一个值k相对应，因此得到图11-4所示的两支色散曲线。与低频ω_-相对应的称为声频支，与高频ω_+相对应的称为光频支。下面假定$M>m$，并对这两支色散曲线作进一步分析。

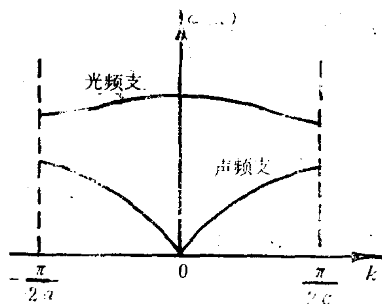


图11-4

由（11-7）式和（11-10）式不难看出，x_{2n}和x_{2n+1}以及ω都是k的周期函数，周期为$\frac{\pi}{a}$，若令

$$k_l = k + \frac{\pi}{a}l \qquad (l = \pm 1, \pm 2 \cdots) \qquad (11\text{-}11)$$

则k_l与k对应于同一个振动状态。所以，对于双原子链的讨论，只需要在$-\frac{\pi}{2a}<k<\frac{\pi}{2a}$区间内进行，这就是双原子链的第一布里渊区，其中$2a$为双原子链的晶格常数。

由图11-4和（11-10）式可见，当$k=0$时，$\omega_-=0$，随着k的增大，声频支ω_-开始线性上升，表明在$k\to 0$的长波极限情况下，晶格可视为连续弹性介质，长声频支格波可看成弹性波。由于弹性波总与声波密切联系，因此将ω_-对应的格波称为声学波。

由图11-4和（11-10）式还可以看出，当$k=0$时，$\omega_+=\left[2f\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{M}\right)\right]^{\frac{1}{2}}$，取最大值，当$k$增大时，光频支$\omega_+$的色散曲线缓慢下降，在$k$的整个变化范围内，$\omega_+$变化

不大，若$M \gg m$，则可将ω_+视为常数。

当$k=\pm\frac{\pi}{2a}$时，$\omega_+=(2f/m)^{\frac{1}{2}}$，$\omega_-=(2f/M)^{\frac{1}{2}}$，光频支$\omega_+$取最小值，声频支$\omega_-$取最大值。因$M>m$，在两色散曲线间存在一个频率间隙，质量比$\frac{M}{m}$愈大，此间隙愈宽，光频支的频率宽度也愈窄。当格波频率为此间隙中的值，或大于光频支最大值$\left[2f\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{M}\right)\right]^{\frac{1}{2}}$时，波矢$k$将为虚数，由（11-7）式可知，这样的格波是呈指数律迅速衰减的，不能在晶格中传播。

在$k \to 0$的近似条件下，应用（11-8）式计算两种原子的振幅比$\frac{A}{B}$，可以定性地说明：声学波实际上代表原胞质心的振动，光学波代表原胞中两原子的相对振动。

按照玻恩-卡门的周期边界条件，原胞总数为N的双原子链中位于第n个原胞和第$n+N$个原胞中的质量为M的原子振动状态等同，即$x_{2n}=x_{2(n+N)}$，代入(11-7)式，可得$k=\frac{\pi q}{Na}$（q为整数）。第一布里渊区为$-\frac{\pi}{2a}<k\leqslant\frac{\pi}{2a}$，则$-\frac{N}{2}<q\leqslant\frac{N}{2}$，即双原子链中$k$也只能取$N$个不同的值，并分别对应于$N$个光学波圆频率和$N$个声学波圆频率，所以在$N$个原胞的原子链中共有$2N$个独立的振动模式。

综上所述，无论原子链还是双原子链，原胞总数均为N，作为晶体点阵微振动问题，在晶格的周期性边界条件限制下，第一布里渊区中均得到晶格振动的N个波矢。由于只

考虑了原子沿链长方向的运动，N个原子单原子链的自由度为N，$2N$个原子的双原子链的自由度为$2N$，分别对应于N个和$2N$个独立的格波振动模式，所以

晶格振动波矢数＝晶体原胞总数

晶格振动模式数＝晶体的自由度数

§11-2　点阵振动的量子化　声子

由上一节的讨论可知，晶体中每个原子的微振动都不是孤立的，而是由（11-1）或（11-6）式等一系列耦合微分方程紧密相联，因此不可能分别求出各原子的振动能再得总的点阵振动能。不过，我们已经得知晶体中格波的振动模式是相互独立的，下面将说明可以在独立的振动模式与独立的谐振子间建立一一对应关系，从而将晶格振动的总能量表述为独立谐振子能量之和，并引入声子作为这些谐振子的能量量子。

一、一个振动模式与一个谐振子的等效性

以环形单原子链为例，波矢k可以取N个分立的值，对应于N个独立的振动模式，每一个原子的振动状态都是这N个振动模式确定的振动状态的叠加。由振动模式k确定的第n个原子的振动状态为

$$x_n = Ae^{-i(\omega t-kna)} \qquad (11-12)$$

与此相应的动能为$\frac{1}{2}m\left(\frac{dx_n}{dt}\right)^2$，则整个晶体中与此振动模式相应的动能为

$$T_k = \frac{1}{2}m\sum_{n=1}^{N}\left(\frac{dx_n}{dt}\right)^2$$

$$= \frac{1}{2} m\omega^2 e^{-i2\omega t} \sum_{n=1}^{N} e^{i2kna} \qquad (11\text{-}13)$$

与振动模式 k 相应的整个晶体的势能为所有原子位移的函数，表为 $U_k(x_1, x_2, \cdots, x_N)$，在准弹性相互作用下，按（11-1）式，势能与作用于第 n 个原子的力应满足如下关系

$$-\frac{\partial U_k}{\partial x_n} = m\frac{d^2 x_n}{dt^2} = f(x_{n-1} + x_{n+1} - 2x_n) \qquad (11\text{-}14)$$

故得 $$U_k(x_1, x_2, \cdots, x_N) = \frac{1}{2} f \sum_{n=1}^{N} (2x_n^2 - x_n x_{n+1} - x_n x_{n-1})$$

将（11-13）式代入上式，化简后得

$$U_k = 2f\sin^2\left(\frac{ka}{2}\right) e^{-i2\omega t} \sum_{n=1}^{N} e^{i2kna}$$

利用色散关系（11-3）式，则

$$U_k = \frac{1}{2} m\omega^2 e^{-i2\omega t} \sum_{n=1}^{N} e^{i2kna} \qquad (11\text{-}15)$$

如果引入广义坐标 $q_k = \sqrt{m} \sum_{n=1}^{N} e^{-i(\omega t - kna)}$，和广义动

量 $p_k = \frac{dq_k}{dt} = -i\omega\sqrt{m} \sum_{n=1}^{N} e^{-i(\omega t - kna)}$，则（11-15）

式变为

$$U_k = \frac{1}{2}\omega^2 q_k^2 \tag{11-16}$$

（11-14）式变为

$$T_k = \frac{1}{2} p_k^2 \tag{11-17}$$

由（11-16）和（11-17）式得整个晶体与振动模式k相应的总能量为

$$E_k = T_k + U_k = \frac{1}{2} p_k^2 + \frac{1}{2}\omega^2 q_k^2 \tag{11-18}$$

这就是熟知的位移为q_k、动量为p_k、振动圆频率为ω的线谐振子的能量表示式。结果表明，一个振动模式的能量等效于一个线谐振子的振动能，N个原子组成的单原子链的晶格振动能就可以表示为N个线谐振子的振动能之和。

二、三维简单晶格的晶格振动能

可以将上面一维晶体所得结果推广到三维晶体情况。

例如N个质量为m的单原子晶体，每个原子有3个自由度，整个系统的运动状态由$3N$个独立坐标(x_1, x_2, x_3,)，…，(x_{3N-2}, x_{3N-1}, x_{3N})描述，其中x_i表示各原子相对于平衡位置的位移分量。如果选择广义坐标$q_i = \sqrt{m}\, x_i$，则系统的动能为

$$T = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N}\left(\frac{dq_i}{dt}\right)^2 \tag{11-19}$$

系统的势能为

$$U = U(q_1, q_2, \cdots, q_{3N})$$

各原子处于平衡位置时，$q_1 = q_2 = \cdots = q_{3N} = 0$。作为微振

动问题，可以将系统势能在平衡位置处展开为

$$U = U_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)_0 q_i$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \cdots$$

在简谐近似下，可略去高于二阶的项；又由各原子处于平衡位置时势能极小的条件

$$\left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)_0 = 0 \qquad (i = 1, 2, \cdots, 3N)$$

并选取$U_0 = 0$，则系统势能为

$$U = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j B_{ij} q_i q_j \tag{11-20}$$

其中 $B_{ij} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_i} \right)_0$

可以证明（见方俊鑫：固体物理学，p.329），如果采用坐标变换$q_i = \sum_{k=1}^{3N} a_{ik} Q_k$（其中$a_{ij}$是以$B_{ij}$为元素组成的矩阵的本征矢构成的矩阵元素），则系统的动能和势能可分别表为

$$T = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N} \left(\frac{\mathrm{d}Q_k}{\mathrm{d}t} \right)^2 = \frac{1}{2} \sum_{k=1} P_k^2$$

$$U = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N} \omega_k^2 Q_k^2 \tag{11-21}$$

其中$\frac{1}{2}\omega_k^2=\lambda_k$是以$B_{ij}$为元素组成的矩阵的本征值。系统的哈密顿函数为

$$H=T+U=\frac{1}{2}\sum_{k=1}^{3N}(P_k^2+\omega_k^2Q_k^2) \quad (11\text{-}22)$$

由分析力学可知，由（11-22）式确定的系统的运动微分方程为

$$\frac{d^2Q_k}{dt^2}=-\omega_k^2Q_k \qquad (k=1, 2, \cdots, 3N)$$

（11-23）

这一系列方程的解为

$$Q_k=A_k\cos(\omega_k t+\varphi_k) \qquad (k=1,2,\cdots,3N)$$

（11-24）

显然（11-24）式描述了位移为Q_k的简谐振动，（11-22）式则表明系统的能量等于$3N$个位移为Q_k、动量为P_k、圆频率为ω_k的谐振子动能之和。因此，将Q_k称为简正坐标，ω_k称为简正频率。

上述结果表明，N个原子组成的三维单原子晶体的微振动能量，可以表示为$3N$个谐振子的振动能之和，它们的频率就是点阵振动的$3N$个独立振动模式的频率。

三、晶体振动的量子化　声子

按量子论，若将广义动量$P_k=\frac{dQ_k}{dt}$代换为对应的算符$-i\hbar\frac{\partial}{\partial Q_k}$，则（11-22）式确定的$3N$个谐振子系统的哈密顿算符为

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N} \left(- \hbar \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \omega_k^2 Q_k^2 \right) \quad (11\text{-}25)$$

系统的薛定谔方程为

$$\hat{H}\psi(Q_1, Q_2, \cdots, Q_{3N}) = E\psi(Q_1, Q_2, \cdots, Q_{3N})$$

$$(11\text{-}26)$$

因为$3N$个谐振子是相互独立的，哈密顿算符中没有简正坐标的交叉项，则系统的波函数可以分离变量，写成单变量波函数的乘积，即

$$\psi(Q_1, Q_2, \cdots, Q_{3N}) = \phi(Q_1)\phi(Q_2)\cdots\phi(Q_{3N})$$

$$(11\text{-}27)$$

将上式代入（11-26）式，得$3N$个相互独立的谐振子方程

$$\frac{\hbar^2 \partial^2 \phi(Q_k)}{2\partial Q_k^2} + \left(E - \frac{1}{2} \omega_k^2 Q_k^2 \right) \phi(Q_k) = 0$$

$$(k = 1, 2, \cdots, 3N) \quad (11\text{-}28)$$

解之得各谐振子能级

$$E_{kn} = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_k \quad \left(\begin{matrix} n = 0, 1, 2, \cdots \\ k = 1, 2, \cdots, \cdots, 3N \end{matrix} \right)$$

$$(11\text{-}29)$$

晶体的点阵振动能量

$$E_n = \sum_{k=1}^{3N} E_{kn} = \sum_{k=1}^{3N} \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_k$$

$$(n = 0, 1, 2 \cdots) \quad (11\text{-}30)$$

其中ω_k为格波的圆频率。上式表明晶格振动的能量是量子化的，并以$\hbar\omega_k$为能量单位。晶格振动的能量量子称为声子，

$\hbar\omega_k$即声子的能量。

如果将晶体视为以各简正坐标Q_k代表的谐振子组成的一个个近独立子系，则按照能量的玻耳兹曼分布律，在温度T时，频率为ω_k的谐振子的平均能量为

$$E_k(T)=\frac{\sum\limits_{n=0}^{\infty}\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_k\,e^{-(n+\frac{1}{2})\hbar\omega_k/k_BT}}{\sum\limits_{n=0}^{\infty}e^{-(n+\frac{1}{2})\hbar\omega_k/k_BT}}$$

$$=\frac{1}{2}\hbar\omega_k+\hbar\omega_k\frac{\sum ne^{-nx}}{\sum e^{-nx}}$$

其中$x=\hbar\omega_k/k_BT$，k_B为玻耳兹曼常数。因

$$\frac{\Sigma ne^{-nx}}{\Sigma e^{-nx}}=-\frac{d}{dx}\ln\Sigma e^{-nx}=-\frac{d}{dx}\ln\frac{1}{1-e^{-x}}$$

$$=\frac{1}{e^x-1}$$

因此在温度T时，频率为ω_k的振动模式的平均能量为

$$E_k(T)=\frac{1}{2}\hbar\omega_k+\frac{\hbar\omega_k}{e^{\hbar\omega_k/k_BT}-1} \qquad (11\text{-}31)$$

当$T=0\text{K}$时，$E_k(0)=\frac{1}{2}\hbar\omega_k$，称为晶格振动的零点能，这是量子理论中测不准关系的必然结果。N个原子的三维简单晶格的总点阵振动能为

$$E=\sum_{k=1}^{3N}E_k(T)=\sum_{k=1}^{3N}\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{e^{\hbar\omega_k/k_BT}-1}\right)\hbar\omega_k \tag{11-32}$$

因而要计算晶体的内能，关键在于确定各种振动模式的简正频率ω_k。

假设在频率间隔ω到$\omega+d\omega$间振动模式数为$\rho(\omega)d\omega$，$\rho(\omega)$称为振动模密度，或声子态密度。$\rho(\omega)$与ω的关系称为晶体的频谱特性，且有

$$\int_0^{\omega_m}\rho(\omega)d\omega=3N \tag{11-33}$$

其中ω_m为最大圆频率，于是（11-32）式可写为

$$E=\int_0^{\omega_m}\left[\frac{1}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}+\frac{1}{2}\right]\hbar\omega\rho(\omega)d\omega \tag{11-34}$$

于是，晶体内能的计算归结为格波振动模密度$\rho(\omega)$的确定。

四、声子的动量

声子是晶格振动的能量量子，频率为ω_k的振动模式能量为$E_{in}=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega_i$，即表明这个振动模式为$N$个声子占据。在简谐近似下，各振动模式是相互独立的，即各声子态间没有相互作用，某种模式的声子一旦被激发出来，其数目就一直保持不变，任何模式中都可以存在任何数目的声子。与光子一样，声子也是玻色子。

实际上原子间的相互作用力并不完全是准弹性力，则相互作用能中高于二次的项不能略去，在微振动问题中可以将

高次项作为微扰项处理。这时各种振动模式就不再是独立的了，即存在相互作用。由于声子间的相互作用，声子间就有能量交换，并伴随着一些声子的产生和湮灭。这样，在无外界影响的情况下，经过一定时间，各种声子态的分布达到热平衡，晶体系统也就达到了热平衡状态。

由于声子是晶格振动的能量量子，因此不是局域粒子，实际并不携带动量。但是，我们由德布罗意关系将声子的准动量定义为

$$p_i = \hbar k_i \qquad (11\text{-}35)$$

并把声子称为准粒子，其中k_i是声子的波矢值。这样就可以将晶体的点阵振动与电磁辐射、中子等的激发所发生的相互作用，很方便地看作光子-声子、中子-声子等的碰撞过程，并满足能量守恒和动量守恒定律。

§11-3 晶体的热容量

固体的热容量$C_V = \left(\dfrac{\partial E}{\partial T}\right)_V$，其中$E$为固体的平均内能。这里我们以讨论绝缘晶体的热容量为例，说明声子概念引入的意义，因此只计及晶格振动，即声子对热容量的贡献。

为求热容量需应用（11-34）式计算内能，从而必须先确定格波振动模密度$\rho(\omega)$。一般晶体的$\rho(\omega)$计算很复杂，往往采用爱因斯坦简化模型，设晶体中所有原子都以相同频率振动，或采用德拜简化模型以连续介质的弹性波代替格波。下面将介绍德拜的简化频谱模型。

对于声学波，在$k \to 0$长波极限下，晶格可视为连续介

质，长声学波可视为弹性波。根据德拜的假设，连续介质中波速为 v 的弹性波波动方程为

$$\nabla^2\varphi(x,y,z,t)=\frac{1}{v^2}\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2} \tag{11-36}$$

其解为平面波

$$\varphi(x,y,z,t)=\psi(x,y,z)e^{i\omega t}$$
$$=Ae^{i(k_x x+k_y y+k_z z)}\ e^{i\omega t} \tag{11-37}$$

其中 k_x、k_y、k_z 为波矢的分量，ω 为圆频率，且 $v=\frac{\omega}{k}$。

若晶体是边长为 L、体积为 V 的立方体，采用周期性边界条件，应有

$$\psi(x+L,y,z)=\psi(x,y+L,z)=\psi(x,y,z+L)$$
$$=\psi(x,y,z)$$

将上式代入（11-37）式，就得到分立的波矢值

$$k_x=n_x\frac{2\pi}{L},\ k_y=n_y\frac{2\pi}{L},\ k_z=n_z\frac{2\pi}{L}$$

$$(n_x,\ n_y,\ n_z,\ =0,\ \pm1,\ \pm2,\ \cdots)$$

则
$$k^2=k_x^2+k_y^2+k_z^2=\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2(n_x^2+n_y^2+n_z^2)$$

$$=\left(\frac{2\pi}{L}n\right)^2 \tag{11-38}$$

上式表明，若以 n_x，n_y，n_z 为坐标轴构成一个数空间，该空间中每一个整数坐标点（n_x，n_y，n_z）或该坐标点附近的单位体积对应于连续介质中弹性波的一个独立振动模式；波矢值 k 到 $k+dk$ 间的独立振动模式数对应于此数空间中半径

n 到 $n+\mathrm{d}n$ 间球壳的体积$4\pi n^2\mathrm{d}n$，由（11-38）式得

$$4\pi n^2\mathrm{d}n=\frac{L^3}{2\pi^2}k^2\mathrm{d}k=\frac{V}{2\pi^2}k^2\mathrm{d}k$$

因 $v=\frac{\omega}{k}$，则频率在ω到$\omega+\mathrm{d}\omega$间的振动模式数为

$$\rho(\omega)\,\mathrm{d}\omega=\frac{V\ \ \omega^2}{2\pi^2v^3}\mathrm{d}\omega$$

作为连续介质中的弹性波，对应于每一振动频率ω，有一纵波和二横波。设v_l和v_t分别表示纵波和横波波速，v_p为格波的平均传播速度，则频率在ω到$\omega+\mathrm{d}\omega$间的振动模式总数为

$$\rho(\omega)\mathrm{d}\omega=\frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{1}{v_l^3}+\frac{2}{v_t^3}\right)\omega^2\mathrm{d}\omega$$

$$=\frac{3V}{2\pi^2}\ \frac{\omega^2}{v_p^3}\mathrm{d}\omega \qquad (11\text{-}39)$$

将上式代入（11-34）式得

$$E=\frac{3V}{2\pi^2v_p^2}\int_0^{\omega_m}\frac{\hbar\omega^3\mathrm{d}\omega}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/k_BT}-1}+E_0$$

（11-40）

其中 $$E_0=\frac{3V}{4\pi^2\,v_p^3}\int_0^{\omega_m}\hbar\omega^3\mathrm{d}\omega$$

即与温度无关的零点能。故晶体的定容热容量

$$C_V=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

$$= \frac{3V}{2\pi^2 v_p^3} \int_0^{\omega_m} k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T} \omega^2 \pi \omega}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2}$$

（11-41）

由（11-33）和（11-39）式可得 $\omega_m = \left(6\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}} v_p$，并令

$x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$，代入（11-40）和（11-41）式得

$$E = 3k_B T \frac{V k_B^3 T^3}{2\pi^2 \hbar^3 v_p^3} \int_0^{x_m} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} + E_0$$

（11-42）

$$C_V = 3k_B \frac{V k_B^3 T^3}{2\pi^2 \hbar^3 v_p^3} \int_0^{x_m} \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2} \qquad （11-43）$$

其中 $$x_m = \frac{\hbar\omega_m}{k_B T} = \frac{\hbar v_p}{k_B T}\left(6\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}} = \frac{\theta_D}{T} \qquad （11-44）$$

θ_D称为德拜温度。将（11-44）式代入（11-42）和（11-43）式得

$$E = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} + E_0$$

（11-45）

$$C_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2} = 3Rf\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$$

（11-46）

其中德拜函数 $f\left(\frac{\theta_D}{T}\right) = 3\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2}$。

在高温情况下，$T \gg \theta_D$，$x \ll 1$，$e^x \approx 1 + x$ 代入(11-46)式，得$f\left(\frac{\theta_D}{T}\right) = 1$，则$C_V = 3R$。这就是熟知的杜隆-珀替定律。

在低温情况下，$\frac{\theta_D}{T} \gg 1$，可以将（11-45）和（11-46）式的积分上限取为∞，并由$\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}$ 得

$$E = \frac{3\pi^4 N k_B T^4}{5\theta_D^3} + E_0 \tag{11-47}$$

$$C_V = \frac{12\pi^4 N k_B}{5}\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \tag{11-48}$$

即在低温下，热容量与T^3成正比，与实验相符，称为德拜定律。

在德拜理论中，德拜温度θ_D是一个待定常数，可以通过实验测出C_V再算出θ_D。由（11-44）式定义的θ_D应与温度无关，但实际测出的θ_D与温度有关，这是由于德拜简化频谱模型用连续介质代替晶体，取振动模密度$\rho(\omega) \propto \omega^2$是不严密的。实际上，仅当$\omega$很小时（$k \to 0$），晶体的频谱才按$\omega^2$的形式变化。如果对各种晶体作较精确的数字计算，可以得到相应的频谱关系和振动模密度，则所求得的θ_D与温度关系与实验结果符合很好，于是可以说明上一节的结果以及引入声子概念的正确性。

小　结

一、在常温下，晶体中原子在平衡位置附近作微振动。

在简谐近似下，势函数中高于二次的项可以略去，通过简正坐标变换，哈密顿算符中不含简正坐标的交叉项，系统的波函数可以分离变量，得到相互独立的谐振子薛定谔方程，从而得到与独立的振动模式对应的谐振子能级。并由晶格振动能量的量子化，引入了声子概念。

二、圆频率为ω的格波能量只能是声子能量$\hbar\omega$的整数倍。声子是玻色子，波矢量为k的声子准动量为$\hbar k$，任何一个振动模式（声子态）中都可以存在任何数目的声子。为求得晶体微观热振动与宏观热现象间的关系，应先确定声子频谱特性，即振动模密度$\rho(\omega)$。

三、晶格振动的频谱可通过点阵中原子振动情况分析，建立运动微分方程，解出色散关系$\omega(k)$而获得。晶体中原胞总数N等于第一布里渊区内点阵振动波矢总数。对于每个原胞中有n个原子的复式晶格，晶体总自由度数$3nN$等于点阵振动模式总数。频谱中有3个声频支，$3(n-1)$个光频支。

四、晶体点阵与电磁辐射、中子等的相互作用，可看作光子-声子、中子-声子等的碰撞过程，并满足能量守恒和动量守恒定律。在无外界影响的条件下，晶体中声子间相互碰撞交换能量使晶体最终达到热平衡。

五、单原子链和双原子链色散关系分别为

$$\omega^2=\frac{4f}{m}\sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)$$

$$\omega^2=\frac{f}{mM}\{(m+M)\pm[m^2+M^2+2mM\cos(2ka)]^{\frac{1}{2}}\}$$

习　　题

11-1　若$(N+1)$个原子组成的单原子链两端点原子不

动，其它$(N-1)$个原子可沿链长方向振动，称为驻波边界条件。此时，运动方程（11-1）式的解可写为各向左、右传播的二行波的线性组合

$$x_n(t)=[A_1 e^{i(kna+\varphi_1)}+A_2 e^{-i(kna+\varphi_2)}]e^{-i\omega t}$$

边界条件为$x_0(t)=0$，$x_N(t)=0$，试推出在此情况下的色散关系$\omega(k)$和第一布里渊区中振动模式数（k值数）。

11-2 在双原子链的点阵振动中，证明：(1)若$M\gg m$，则$\omega_-=\sqrt{\frac{25}{M}}|\sin ka|$；$\omega_+=\sqrt{\frac{2f}{m}}\left(1+\frac{m}{2M}\cos^2 ka\right)$；

(2)在第一布里渊区边界$k=\pm\frac{\pi}{2a}$处，声频支中所有轻原子m静止，光频支中所有重原子M静止；(3)若$M\approx m$，则只有声频支，不再有光频支，色散曲线趋近于单原子链的色散曲线。

11-3 试证单原子链的晶格振动总动量为

$$P(k)=-i\omega mAe^{-i\omega t}\sum_{n=1}^{N}e^{ikna}$$

在周期性边界条件下$x_n=x_{n+N}$，当$k\neq 0$时，$P(k)\equiv 0$，即声子不携带动量。当$k=0$时，若$\lim\limits_{\omega\to 0}(\omega A)\neq 0$，则$P\neq 0$，这表征单原子链的什么运动？

11-4 双原子链中，已知$m=5\times 1.67\times 10^{-24}$g，$M=4m$，力常数$f=1.5\times 10^4$dyn/cm，求：(1)光频支的频率最大值和最小值；(2)声频支的频率最大值；(3)上述三个频率对应的声子能量（以eV为单位）；(4)在300K时，可激发出几个频率最大的声频支声子。

11-5 设有一纵波 $x_n = A\cos(\omega t - kna)$ 沿质量为 m 的单原子链传播，原子间距为 a，最近邻相互作用力常数为 f，试证：该波总能量为

$$E = \frac{1}{2} m \sum_n \left(\frac{\mathrm{d}x_n}{\mathrm{d}t}\right)^2 + \frac{1}{2} f \sum_n (x_n - x_{n+1})^2$$

每个原子总振动能的时间平均值为

$$\frac{1}{4} m\omega^2 A^2 + \frac{1}{2} f(1 - \cos ka)A^2 = \frac{1}{2} m\omega^2 A^2$$

11-6 单原子链色散关系为 $\omega(k) = \omega_m \left|\sin\frac{ka}{2}\right|$，试证 N 个原子的单原子链振动模密度为

$$\rho(\omega) = \frac{2N}{\pi} \frac{1}{(\omega_m^2 - \omega^2)^{\frac{1}{2}}}$$

若晶格振动能可写为

$$E = \int n(\omega, T)\hbar\omega\rho(\omega)\mathrm{d}\omega$$

其中平均能级 $n(\omega, T)$ 定义为

$$n(\omega, T) = \frac{\sum\limits_{n=0}^{\infty} n \mathrm{e}^{-(n+\frac{1}{2})\hbar\omega/k_B T}}{\sum\limits_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-(n+\frac{1}{2})\hbar\omega/k_B T}}$$

$$= \frac{1}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

试求此单原子链的热容量表达式。

11-7 应用德拜简化频谱模型，讨论晶格常数为 a 的二

维正方晶格的热容量，并证明在低温情况下其热容量与T^2成正比。

第十二章 固体能带论基础

§12-1 金属的共有化电子

晶体是由大量原子有规则地排列形成的，晶体中包含着大量的粒子（如正离子和电子），它们之间存在着相互作用。在图12-1中，虚线表示单个正离子的库仑势，实线表示原子等距排列成一维晶体后，各离子的库仑势场迭加形成的周期势场，可以看出，这个势场是由一系列势垒组成的。根

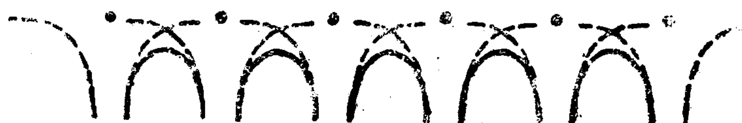


图12-1

据本书第三章介绍的量子力学的势垒贯穿理论，我们知道，某个原子的价电子由于隧道效应可以穿透势垒而进入另一个原子，这样，价电子就不再分别属于单个原子了，而被整个晶体的原子所共有，这就是价电子的共有化。显然，电子共有化是一种量子效应。通常所说的自由电子就是指共有化电子。

最早研究晶体中电子状态的理论称为金属的自由电子论，这种理论忽略了势能的周期性变化，认为共有化电子好比理想气体，彼此之间没有什么相互作用，各自独立地在势能等于平均势能的场中运动，因而不受外力作用，只是到金属

表面时才受到突然升高的势能的阻挡。这种简化模型又称自由电子气模型，根据这种模型，电子的能量状态就是一定深度的势阱中粒子具有的能态。如果我们研究的金属是边长为L的立方体，将平均势能取为能量零点，又设势阱是无限深的，我们就可以把金属中的自由电子看成是三维无限深势阱中运动的粒子，并把第三章中解一维无限深势阱的方法直接推广到三维的情况，得出自由电子的能量为

$$E=\frac{\hbar^2\pi^2}{2\mu L^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2) \qquad (12-1)$$

其中n_x、n_y、n_z为量子数。这表明金属中电子的能量许可值是分立的，形成能级，当金属线度很大时，能级可视为连续的。同一个E值可能对应若干组不同的量子数，即可能对应若干个不同的状态。

自由电子气不服从经典统计规律而服从量子统计规律。将费米-狄喇克分布用于自由电子气可以计算电子气的热容量，并与实验结果相符合。自由电子模型还可以解释金属的电导和热导等方面的性质，故仍有一定的用处。但毕竟这种模型是过于简化了，因而有很大的局限性，它不能解释为什么晶体有结合力，也不能解释为什么晶体可以区分为导体、半导体和绝缘体。根本的原因在于这种模型没有反映晶体中的周期性势场对共有化电子的作用，因而不能揭示晶体中电子的能带结构。

§12-2 电子在周期场中运动的波函数

由于晶体中包含大量离子和电子，所以电子实际上在所有格点上的离子和所有其它电子所产生的势场中运动。严

格说来求解固体中电子状态的问题是个多体问题，不可能严格求解，只能用近似的方法来处理。对理想晶体而言，假设各格点上的正离子固定不动，就可以把每个电子的运动看成是在固定的势场中及其它电子的平均势场中运动，这样的简化方法称为单电子近似法。从下面的讨论将看到，这种方法将得出电子的能量状态形成能带的结论。

一、布洛赫定理

从图12-1中可以看出电子的势能具有晶体结构的周期性，布洛赫和布里渊等人对周期场中电子运动的研究为固体能带理论奠定了基础。下面我们以一维周期势为例，介绍布洛赫定理。

一维周期势可写为

$$U(x)=U(x+na) \tag{12-2}$$

其中 a 为晶格常数，n 为任意整数。

在一维周期势中电子的能量 E 和波函数 $\psi(x)$ 满足单电子近似的薛定谔方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+U(x)\right]\psi_k(x)=E_k\psi_k(x) \tag{12-3}$$

其中 k 是用来表征电子状态的量子数，以后会看到 k 就是电子的波矢量。布洛赫定理指出，满足（12-3）式的波函数必须具有如下形式

$$\psi_k(x)=\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}u_k(x) \tag{12-4}$$

其中 $$u_k(x)=u_k(x+na) \tag{12-5}$$

$u_k(x)$ 也是以晶格常数 a 为周期的周期函数，常称具有（12-4）形式的函数为布洛赫函数。

（12-4）式表明在周期势场中运动的电子其波函数的形式

为自由电子波函数 e^{ikx}乘上一个与晶格结构周期相同的周期函数$u_k(x)$，可以把$\psi(x)$看成是受周期性势场调制的平面波，这反映了晶体中的价电子既有共有化倾向又受到周期势场束缚的特点。如果忽略周期势场的影响，令$u_k(x)$为常数，则$\psi(x)$就完全变为自由电子的波函数了。另一方面，由于$U(x)$有周期性，电子在观察点x附近出现的几率$|\psi(x)|^2$也应该具有相同的周期性，注意到自由电子的波函数e^{ikx}在任意点振幅的模都相等，$u_k(x)$又具有周期性，所以$|\psi(x+na)|^2 = |\psi(x)|^2$，即具有$\psi(x) = u_k(x)e^{ikx}$形式的波函数满足这一条件。

事实上，布洛赫定理是可以被严格证明的，详细过程请参阅有关的固体物理专著。值得注意的是，从A.J.德克尔所著的《固体物理》[10]等书给出的证明中已经可以得到这样的结论：周期性势场中电子的能谱由一些允许的和禁止的能带组成。关于这一点在下一节将进行较详细的讨论。

二、准自由电子近似

单电子近似解周期势场中的薛定谔方程常根据具体情况的不同采用不同的近似方法。在某些晶体中，例如在金属中，正离子对价电子的束缚很弱，电子的势能$U(x)$的周期变化部分与平均动能比较起来要小，因此电子的运动虽受周期势影响，但很接近于自由电子，这样就把周期场作为对自由电子的微扰来处理，这种方法叫做准自由电子近似法。

将一维周期势中电子的势能用傅利叶级数展开为

$$U(x) = U_0 + \sum_{n\neq 0} U_n e^{i\frac{2\pi}{a}nx} \qquad (12-6)$$

其中U_0为势能的平均值。按照第七章介绍的微扰理论，我们将电子的哈密顿量写成

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$$

式中 $$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2} + U_0$$

是零级哈密顿量。一般选取平均势能为能量的零点，使$U_0 = 0$，则零级方程$\hat{H}_0\psi_k^0 = E_k^0\psi_k^0$的解为平面波

$$\psi_k^0(x) = \frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx} \tag{12-7}$$

相应的能量为

$$E_k^0 = \frac{\hbar^2k^2}{2\mu}$$

如果晶体有N个原胞，则晶体线度$L = Na$。

哈密顿量中表示势能偏离平均值的部分为

$$\hat{H}' = \sum_{n\neq 0} U_n e^{i\frac{2\pi}{a}nx} \tag{12-8}$$

它随坐标而变化，我们把它看成微扰势。电子的能量按微扰理论可以写成

$$E_k = E_k^0 + E_k^{(1)} + E_k^{(2)} + \cdots$$

由于微扰势的每一项都具有$e^{i\frac{2\pi}{a}nx}$的形式，不难证明一级微扰能量$E_k^{(1)} = \int_0^L \psi_k^{0*}\hat{H}'\psi_k^0 dx = 0$，二级微扰能量

$E_k^{(2)} = \sum_{k' \neq k} \frac{\left| H'_{kk'} \right|^2}{E_k^0 - E_{k'}^0}$ 的微扰矩阵元 $H'_{kk'} = \int_0^L \psi_k^{0*} \hat{H}' \psi_{k'}^0 \times dx$ 的值只有两种情况，即

$$
H'_{kk'} = \begin{cases} U_n & \text{当} k - k' = \frac{2\pi n}{a} \\ 0 & \text{其它情况} \end{cases}
$$

这表明只当 $k' = k - \frac{2\pi n}{a}$（$n$ 为整数）时 $H'_{kk'}$ 才有不为零的值。将 $E_k^{(2)}$ 式中对 k' 的求和写为对 n 的求和，可得电子的能量为

$$
E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} + \sum_{n \neq 0} \frac{2\mu \left| U_n \right|^2}{\hbar^2 k^2 - \hbar^2 \left(k - \frac{2\pi n}{a} \right)^2} \tag{12-9}
$$

计入微扰后，可得电子的波函数为

$$
\psi_k(x) = \psi_k^0(x) + \sum_{k' \neq k} \frac{H'_{k'k}}{E_k^0 - E_{k'}^0} \psi_{k'}^0(x)
$$

$$
= \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \left[1 + \sum_{n \neq 0} \frac{2\mu U_n^* e^{-i\frac{2\pi n}{a}x}}{\hbar^2 k^2 - \hbar^2 \left(k - \frac{2\pi n}{a} \right)^2} \right]
$$

$$
= \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} u_k(x) \tag{12-10}
$$

其中$u_k(x)$为方括号中的式子，容易验证$u_k(x)$是晶格的周期函数，所以$\psi_k(x)$满足布洛赫定理。

另一种重要的近似方法是所谓的紧束缚近似。这种近似从另一个极端考虑能带计算问题：如果晶体是非金属，其中的原子之间距离较远，电子被紧密地束缚在原子上，其运动类似于孤立原子中束缚电子的情形，这样可以从一个自由原子里电子的波函数出发，组成一种晶体轨道波函数，也就是在整个晶体的周期场里描写电子的布洛赫函数，这种方法以原子轨道的线性组合为基础，故被简称为LCAO（原子轨道的线性组合）法。用这种方法也能得到满足布洛赫定理的波函数。更重要的是由紧束缚法可以得到如下的结论：一个电子在晶体里的能量与一个电子在孤立原子里的能量相差一个常数因子及与波矢量k有关的一项，而正是后面的一项将原子的分立能级转换成固体的能带。

§12-3 固体的能带结构

上一节已经指出，一个在周期场中运动的电子，其波函数一定是布洛赫函数，电子的能谱由一些允许的和禁止的能带组成。本节我们将通过求解一个最简单的一维周期场模型来说明固体能带的形成和特点。

一、克龙尼克-潘纳模型

克龙尼克-潘纳模型把一维周期势场简化为图12-2所示的情况。周期势场由宽度为C的方形势阱和宽度为b的方形势垒周期排列组成。场的周期就是晶格常数a，$a=b+c$。取势阱的势能为零，势垒的高度为U_0。与图12-1对比可以看出，每个势阱就是正离子附近势场的简单近似。

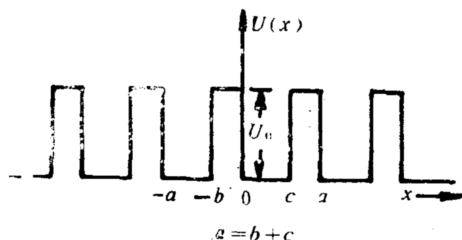


图12-2

在一个周期内（$-b<x<c$），势能可表为

$$U(x)=\begin{cases}0 & \text{当 } 0<x<c \\ U_0 & \text{当 } -b<x<0\end{cases} \tag{12-11}$$

在其他区域$U(x)=U(x+na)$，n为任意整数，电子波函数满足布洛赫定理，波函数可写成

$$\psi_k(x)=\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}u_k(x)$$

代入薛定谔方程

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+\frac{2\mu}{\hbar^2}(E-U)\psi=0$$

经过整理后得到

$$\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}x^2}+2\mathrm{i}k\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}x}+\left[\frac{2\mu}{\hbar^2}(E-U)-k^2\right]u=0 \tag{12-12}$$

假定所考虑的电子能量E比U_0小，用下式定义两个实量α和β

$$\alpha^2=\frac{2\mu E}{\hbar^2} \qquad \beta^2=\frac{2\mu(U_0-E)}{\hbar^2} \tag{12-13}$$

我们可以将（12-12）式改写为下面的两个方程：在$0<x$

$< c$ 区域

$$\frac{d^2u}{dx^2}+2ik\frac{du}{dx}+(\alpha^2-k^2)u=0 \tag{12-14}$$

在 $-b<x<0$ 区域

$$\frac{d^2u}{dx^2}+2ik\frac{du}{dx}-(\beta^2+k^2)u=0 \tag{12-15}$$

它们的解依次为

$$u_1=A_0e^{i(\alpha-k)x}+B_0e^{-i(\alpha+k)x} \tag{12-16}$$

$$u_2=C_0e^{(\beta-ik)x}+D_0e^{-(\beta+ik)x} \tag{12-17}$$

其中A_0，B_0，C_0，D_0为常数，这四个待定常数应由在势场突变点的$u(x)$和$\frac{du}{dx}$必须连续的条件来确定，即这四个常数应满足下列四个条件

$$\left.\begin{aligned} &u_1(0)=u_2(0) \qquad \left(\frac{du_1}{dx}\right)_0=\left(\frac{du_2}{dx}\right)_0 \\ &u_1(c)=u_2(-b) \qquad \left(\frac{du_1}{dx}\right)_c=\left(\frac{du_2}{dx}\right)_{-b} \end{aligned}\right\} \tag{12-18}$$

将u_1,u_2代入（12-18）便可得到四个包含A_0，B_0，C_0，D_0的线性齐次方程，于是便可以算出波函数。不过我们更感兴趣的是求出电子的许可能量值。注意到只有当A_0，B_0，C_0，D_0的系数行列式等于零时，上述线性齐次方程组才有一组不为零的解，可以证明，这将导出如下条件

$$\frac{\beta^2-\alpha^2}{2\alpha\beta}\sinh\beta b\sin\alpha c+\cosh\beta b\cos\alpha c=\cos ka \tag{12-19}$$

由于 k 是实数

$$-1 \leqslant \cos ka \leqslant 1$$

即

$$-1 \leqslant \frac{\beta^2-\alpha^2}{2\alpha\beta}\sinh \beta b \sin \alpha c + \cosh \beta b \cos \alpha c \leqslant 1$$

参量α与能量E有关，所以（12-19）式是决定电子能量的超越方程。

为了简化方程，考虑势垒变成δ函数时的情形，即$U_0 \to \infty$, $b \to 0$ ($c \to a$)，但$U_0 b$仍保持有限值。在这种假设下我们有$(\beta^2-\alpha^2)b \approx \frac{2\mu U_0 b}{\hbar^2}$， $\cosh \beta b \to 1$和$\frac{\sinh \beta b}{\beta b} \to 1$，于是（12-19）式可简化为

$$\frac{\mu U_0 b}{\hbar^2 \alpha}\sin \alpha a + \cos \alpha a = \cos ka \qquad (12\text{-}20)$$

令

$$P = \frac{\mu U_0 a b}{\hbar^2} \qquad (12\text{-}21)$$

这个量可以作为势垒"面积"$U_0 b$的一种量度，P越大，电子被某一势阱束缚得越紧。由（12-20）、（12-21）两式，我们得到

$$P\frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a = \cos ka \qquad (12\text{-}22)$$

利用（12-22）式便可确定电子的能量：首先画出

$$f(\alpha a) = P\frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a$$

作为αa的函数的曲线。由于$-1 \leqslant \cos ka \leqslant 1$，所以

$$-1 \leqslant P\frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a \leqslant 1 \qquad (12\text{-}23)$$

显然只有使（12-23）式成立的那些αa值才是允许的，αa取任何另外的值都是被禁止的，又由于$\alpha^2 = \frac{2\mu E}{\hbar^2}$，所以电子

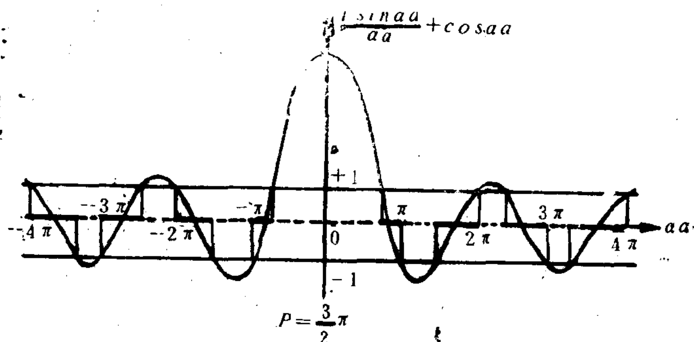


图12-3

的能量E的取值也就被限定了。图12-3是$P=\frac{3}{2}\pi$时$f(\alpha a)$的图形，图中粗线画出许可的αa值。可以看出αa的允许值被不允许值的区间分隔为一段一段的，因此E的允许值也被不允许值的区间分为一段一段的。允许取值的能量区间称为允许能带，简称允带，而不允许取的能量区间称为禁带。αa的一个取值区间的所有值通过$E=\frac{\alpha^2\hbar^2}{2\mu}$而得到其相应的能带，因此从图中还可以得出允许能带的宽度随αa值增加而增加的结论，这意味着电子能量较低时，受某个原子的束缚就紧些，受其他原子的影响就较小，该电子的共有化程度就较低，近乎于孤立原子中的电子，其能带的宽度就较窄。

设$\alpha_1 a$，$\alpha_2 a$，$\alpha_3 a$，…为各αa允许取值区间的起点值，考虑到$\cos ka$的周期性，从图12-3还可以得出能带划分的情况：当ka从零增加到π时，αa从$\alpha_1 a$增加到π，E从$\frac{\hbar^2\alpha_1^2}{2\mu}$

增加到$\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\pi}{a}\right)^2$；当$ka$从$\pi$增加到$2\pi$时，$\alpha a$从$\alpha_2 a$增加到$2\pi$，$E$从$\frac{\hbar^2\alpha_2^2}{2\mu}$增加到$\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2$，当$ka$从$2\pi$增加到$3\pi$时，$\alpha a$从$\alpha_3 a$增加到$3\pi$，$E$从$\frac{\hbar^2\alpha_3^2}{2\mu}$增加到$\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{3\pi}{a}\right)^2$，…。我们发现在$ka$等于$\pi$的整数倍时，能量发生了跃变。从许可的$\alpha a$值找到相应的纵坐标值$\cos ka$，由此算出每个$E$对应的$k$值，这样就得到了如图12-4所示的$E$-$ka$曲线。为简便计，

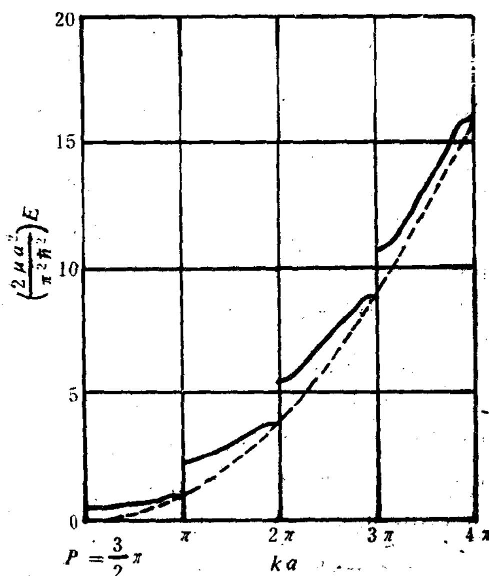


图12-4

图中只给出了$k>0$时的情况，$k<0$时的曲线与此镜象对称。图中纵坐标以$\frac{2\mu a^2}{\pi^2\hbar^2}E$为标度。

图12-4清楚地表明了能带的分界点出现在$k=\pm\frac{\pi}{a}$、$\pm\frac{2\pi}{a}$、$\pm\frac{3\pi}{a}\cdots$。$-\frac{\pi}{a}<k<\frac{\pi}{a}$与第一能带相对应，$k$的这个取值范围又称波矢的第一布里渊区；$-\frac{2\pi}{a}<k<-\frac{\pi}{a}$以及$\frac{\pi}{a}<k<\frac{2\pi}{a}$与第二能带相对应，称为波矢的第二布里渊区；其余类推。可以看出能量较高的能带比较宽，能量较低的能带比较窄。另外由于$\cos ka$的周期性，对于一个给定的能带，能量E是k的周期函数，周期是$\frac{2\pi}{a}$，图12-4中仅画出$E(ka)$半个周期的图象，读者可以根据这半个周期的图象很容易地绘出各个能带的E-ka周期函数曲线，并且发现所有的能带在第一布里渊区内都有自己的图象，也就是说我们只需将波矢k限制在第一布里渊区，即

$$-\frac{\pi}{a}\leqslant k\leqslant\frac{\pi}{a} \qquad (12\text{-}24)$$

便可描绘出所有的能带，由上式确定的波矢称作简约波矢，为了避免混淆，应将能带编号，通常写成$E_s(k)$，s是能带的序号。应该指出的是，实际上也可以一般地从布洛赫函数的形式得出k不是唯一地决定了的结果，关于此，读者可参考习题12-4的讨论。

最后，让我们回到（12-23）式，分析P对能带的影

响。当$P=0$时，由（12-23）式可得$\alpha a=2n\pi\pm ka$，此时对能量没有限制，这显然对应$U_0=0$的自由电子的情况；当P为有限值时，对应于能量许可值形成能带的情况，而且能带宽度随P的增加而减小；当$P\rightarrow\infty$时，必有$\frac{\sin\alpha a}{\alpha a}=0$，

故得$\alpha a=n\pi$，$n\geqslant 1$因此$E=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2\mu a^2}$，显然能级与$k$无关，电子只能有分立的能级，相当于处在宽度为晶格常数a的无限深势阱中的情况，即孤立原子中束缚电子的情况，所以P的数值适当表达了电子被原子束缚的程度，P越大，电子被束缚的程度越大，相应的能带越窄。

二、每一能带中可能波函数的数目

前面的讨论得出了波矢的取值范围，但波矢k的值并不是连续的，而只能在允许范围内取分立值，这是由边界条件决定的。

前面我们只考虑了一维无限长晶体，但对实际晶体来说其线度总是有限的。为了既不破坏晶体的周期性又能处理有限的问题，设想在长为$L=Na$（N为原胞数）的有限晶体之外，仍然有无穷多个相同的晶体，并且各块晶体内相对应的那些点处波函数完全相同。这相当于这样的一个行波：该波由有限晶体的左端向右端传播，在右端并不反射，但在刚离开右端的同时又进入左端重复完全相同的传播过程，波函数

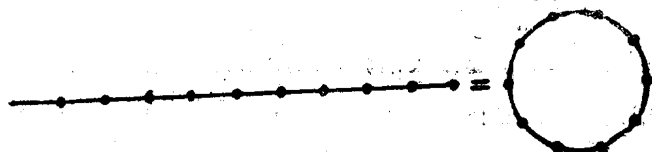


图12-5

变化的周期应为晶体的长度L，即

$$\psi(x)=\psi(x+L)$$

这就是所谓的周期性边界条件。加上周期性边界条件后，N个原胞组成的一维晶体就相当于环绕成一个圆环的原子链，如图12-5所示，波沿此圆环传播。

根据周期性边界条件，我们就可以算出一个能带内波函数的数目。由于$\psi(x+L)$满足布洛赫定理，我们有

$$\psi(x+L)=e^{ik(x+L)}u(x+L)=e^{ikL}\psi(x)$$

比较上式与（12-25）式可得

$$e^{ikL}=1$$

则k必须满足条件

$$kL=2n\pi$$

即
$$k=\frac{2n\pi}{L}\qquad(n=0,\pm1,\pm2,\cdots)$$

这说明k值只能取分立值。由于每一个n值对应一个量子态，所以在$k\to\Delta k$范围内量子态的数目为

$$\Delta n=\frac{L}{2\pi}\Delta k$$

又因在一个能带内k的范围是$\Delta k=\frac{2\pi}{a}$，所以在一个能带内量子态的数目为

$$\frac{L}{2\pi}\frac{2\pi}{a}=N$$

即每一个能带内量子态的数目等于组成晶体的原胞数N。这个结论对三维晶体也是成立的。在宏观晶体中原胞数N一般是很大的，因而每个能带内包含的量子态数及相应的能级数

也就很大，一个能带中各个能级彼此非常靠近，不
连续的。

由泡利不相容原理，每个能级上只可容纳两个
的电子，因此在任何一个能带里最多可容纳$2N$个电子。

对于实际晶体，需要补充说明的是：不同能带在能量上不一定严格分隔开，而可能发生能带之间的交迭。晶体中存在的杂质和缺陷破坏了晶体的周期性，在禁带中将存在杂质能级。

§12-4　固体能带与原子能级的关系

设想组成晶体的N个原子原来都是孤立存在的，都处于某一能级，具有相同的能量，当它们靠拢来形成晶体时，每个原子中的电子不仅受到本身正离子或原子核的作用，还要受到其他正离子或原子核的作用，这些相互作用都具有相应的能量，电子原来(原子孤立时)的能量状态就发生了改变，原来的一个能级就分裂为非常接近的N个。图12-6是$N=9$时，原子能级分裂成能带的示意图。图中特别表示出，愈低的能带愈窄，愈高的能带愈宽。这是由于能量低的带对应于内层电子的能级，而对内层电子来说，受本身粒子的束缚较紧，与其他粒子的相互作用较弱，所以相应的能带较窄。事实上，因为实际晶体的N很大，能带内的能级差是很小的（一般小于10^{-22}eV），能带内的能级可以认为是连续的。由于能带是从原子能级分裂（或称展宽）而成的，因此表示能带时常沿用分裂以前原子能级的名称，如$1s$带、$2s$带、$2p$带等等。理论和实验都指出一般晶体的每条能带的宽度约有几个电子伏特数量级。

应该在此提到的是，从软X射线发射谱的研究可以清楚到说明固体能带与原子能级的关系。如用一束高能电子对孤

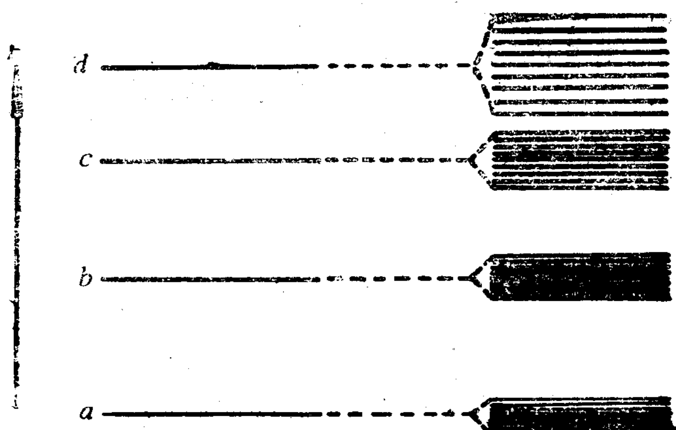


图12-6

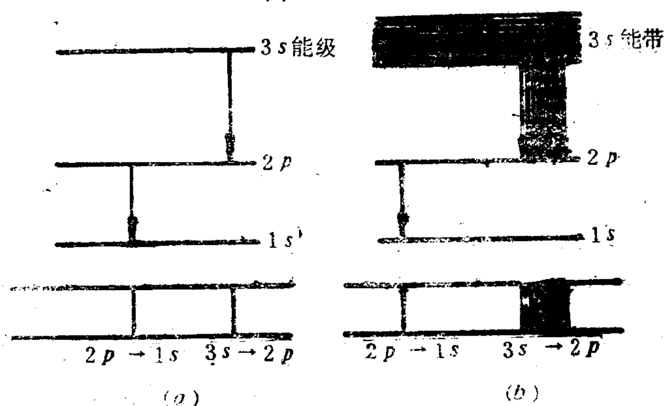


图12-7

立原子（如气态下的钠）进行轰击，从里层稳定度打出一个

电子，留下一个空态，处于高能态的电子就有可能跃迁到空出的能级，同时发射光子，形成尖锐的特征谱线，这种谱线处于软X射线区。固体受到高能电子的轰击也会出现类似的情形，但拍摄下来的光谱不是一条很窄的谱线而是一个有一定宽度的谱线带，图12-7是气体和固体钠的软X射线光谱及能级的示意图。当钠原子聚到一起形成固体钠时，只有价电子能级受的影响比较强烈，而其余的内层能级仍保持不连续，结果气态下的$3s$-$2p$跃迁所形成的很尖锐的谱线在固态下变成了大约3nm宽的谱线带，因为从$3s$能带的任何子能级到$2p$态的跃迁都是可能的。测出谱带宽度和很尖锐的高能限，即可算出能带宽度和相对于$2p$能级的费米能级E_f。研究软X射线谱还可以表明整个能带中能量的分布，证实了研究能带中的电子性质时不能采用经典统计理论。

现在让我们看一看电子在能带中是怎样分布的：因为角量子数为l的能级，磁量子数可取$(2l+1)$个不同的值，在N个原子形成晶体时就分裂成$(2l+1)$个支能带（一般是互相重迭的），每一个支能带可以容纳$2N$个电子，所以角量子数为l的能带中的能态数或最多可容纳电子数为$2(2l+1)N$个。

实际上，有的原子中的一些能级原来就相距很近，甚至上下交错，当形成晶体时，能带与能带之间往往互相重迭，这时，原子的能级与能带间就不是简单的一一对应关系。能带的重迭也可以从X射线发射谱得到证明。

§12-5 导体、绝缘体和半导体的能带结构

一、满带、空带和导带

晶体中的电子填充能带时也遵从最小能量原理。如果一个能带中所有能态都已被电子填满，这个能带就称为满带。

原子内层能级在正常情况下都已被电子填满，当形成晶体时，与此能级相应的能带如果不和其他能带重迭，一般都是满带，因此在外电场作用下当有任意电子自它原来占据的能态向这一能带中其他能态转移时，由于泡利不相容原理，必然有另外的电子沿相反的方向转移与之抵偿，总的效果与没有电子转移一样，所以满带中的电子没有导电作用。

价电子所在的能级分裂成的能带称价带。价带可能是满带，也可能不是满带。如果价带中只填入部分电子，还有一些空着的能态，在外电场作用下，这样的能带中的部分电子得到加速，能量增大，可能进入本能带中未被填充的较高能级，由于有许多空着的能态，因此不一定有反向的电子转移来与之抵消，因此形成电流。所以在未被电子填满的能带中的电子可以表现有导电作用。这种未填满电子的能带称为导带。

原子的激发能级分裂形成的能带，在正常情况下往往没有电子填入，称为空带。如果电子因某种因素受激而进入空带，在外电场作用下这电子能量增大而向空带中较高的能级转移，因而形成电流，因此空带也能成为导带。

二、导体

导体的能带结构如图12-8（a）所示。导体中较低的能带都被填满了，而较高的能带只部分被填充而成为导带，因此导电性能良好。

例如碱金属元素钠，一共有11个电子，N个钠原子形成晶体后$1s$，$2s$，$2p$三个较低的能带分别填入$2N$，$2N$，$6N$个电子而成为满带，剩下N个$3s$电子填入$3s$能带，而$3s$能带可容纳$2N$个电子，因此该能带是半满的而成为导带。又如碱

土金属元素镁，孤立原子有2个3s电子，N个原子形成晶体后有$2N$个3s电子，照理晶体中的3s带应被填满而不导电，但由于它的3s能带和较高的空能带发生重迭而形成一个很宽的混合能带，$2N$个3s电子在正常情况下未填满这个混合能带，因此该能带成为导带。

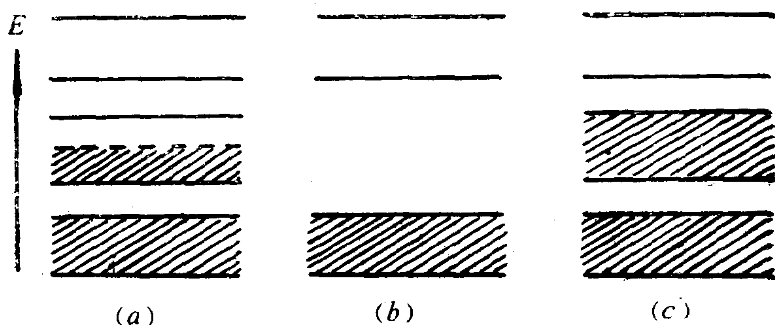


图12-8

三、绝缘体

绝缘体的能带结构如图12-8(*b*)所示。价带已被填满而不导电，而且这个满带与它上面的最低空带之间的禁带宽度较大（约3～6eV），当采用一般的热激发、光照或外加电场不太强时，满带中的电子很少能获得足够的能量跃迁到空带上去，因此表现为导电性很弱。

大多数离子晶体如氯化钠，氯化钾等和大多数分子晶体如氯晶体，二氧化碳晶体等都是绝缘体。以氯化钠为例，钠的最外层3s电子转移到氯的3p层而形成钠正离子和氯负离子，并且钠正离子的2p能级和氯负离子的3p能级都已为电子所填满，形成晶体时，相应的两个能带各为$6N$个电子所填满而表现为不导电。

四、半导体

半导体的能带结构如图12-8（c）所示。其特点是最高的满带（价带）与最低的空带（激发带）之间的禁带宽度较窄（约0.1～2eV）。因此用不大的热激发，光照或不太强的外加电场就可以使满带中的电子获得足够的能量跃迁到空带上去，使其成为导带。

另一方面在价带顶部，由于一部分电子受激发进入空带而留下的若干空着的能态称为"空穴"。在外加电场作用下，价带中的电子能量增大而转移到这些空穴中，同时又留下新的空穴，这样空穴不断转移，其效果与一些带正电的粒子在外加电场作用下沿着与上述电子相反的方向转移，进入较低能态的过程相同。显然这种空穴对导电也有贡献，称为空穴型导电。应该注意的是空穴和空穴导电的概念只有在基本上填满了的能带（近满带）中才有意义。

在外电场作用下导带中的电子和近满带中的空穴都可参与导电的半导体称为本征半导体，其中参与导电的电子和空穴称为本征载流子，这种导电性称为本征导电性。一般只有高纯度的半导体在较高温度时才具有这种导电性。

锗和硅是典型的半导体元素，每个元胞有两个原子，每个原子有4个价电子，它们的状态是一个ns态和三个np态。在N个原胞的晶体中共有$8N$个价电子，如果简单地认为晶体的能带与原子的能级总是一一对应的，则价带将可容纳$16N$个电子；锗和硅似乎应该是导体而不是半导体。实际上，对内层电子上述对应关系是正确的，对价电子这种对应关系不一定能保持。当原子间距减小到一定值时ns态和np态之间就产生强的交迭，使晶体能带发生强烈的变化，当原子间距进一步减小时，产生为禁带隔开的两个能带，每一个带

有$4N$个能级，正好$8N$个电子都填在较低的一个能带，因而锗和硅都是半导体，它们的禁带宽度分别为0.74eV和1.17eV。

在纯净半导体中掺进少量其他元素的原子就形成了杂质半导体。由于杂质原子的存在，晶体内形成了局部能级，从而大大改善了半导体的导电性能。有关具体情况请读者参阅《固体物理学简明教程》（蒋清泉编）§7.1。[9]

小　　结

一、简要介绍了共有化电子的概念和自由电子气模型。

二、介绍了布洛赫定理：一维周期场中运动的电子，其波函数具有以下形式

$$\psi(x)=e^{ikx}u(x)$$

其中　$$u(x)=u(x+na)$$

三、通过克龙尼克-潘纳模型的求解过程重点讨论了固体能带结构的形成和主要特征：

1．周期场中电子的允许能级形成能带，两个相邻能带之间由禁带隔开。

2．能带宽度随能量的增加而增加。

3．能带的分界点位于$k=\pm\frac{\pi}{a}$，$\pm\frac{2\pi}{a}$，…等处，这些分界点是波矢k的第一，第二，…布里渊区的边界。

4．对于一个给定的能带能量E是波矢k的周期函数，周期为$\frac{2\pi}{a}$，因此在第一布里渊区$\left(-\frac{\pi}{a}\leqslant k\leqslant\frac{\pi}{a}\right)$就可描绘出所有的能带。

5．能带宽度随着电子被束缚程度的增加而减小。

6． 在每一个能带里最多可以容纳$2N$个电子。

四、定性讨论了固体能带与原子能级的关系，简单介绍了有关的实验研究。

五、用固体能带结构的观点定性分析了导体、半导体和绝缘体的区别：导体能带结构的特点是具有未填满的导带或混合能带；绝缘体能带结构的特点是禁带较宽；半导体能带结构的主要特点是禁带较窄。另外我们还介绍了空穴及空穴导电的概念。

习　　题

12-1 以一维无限深势阱为例求出在每边长为L的三维无限深势阱中运动的电子的波函数和能量公式。

12-2 由上题结果写出前三个不同能级的所有波函数，给出各能级的能量。各能级的简并度多少？讨论势阱形状对简并度的影响。

12-3 将(12-1)式写为$(n_x^2+n_y^2+n_z^2)=\frac{2\mu L^2}{\hbar^2\pi^2}E$，可以看出若以$n_x$、$n_y$、$n_z$为坐标，对一个给定的$E$，上式是一个半径为$R=\left(\frac{2\mu L^2}{\hbar^2\pi^2}E\right)^{\frac{1}{2}}$的球面，可称为等能面。试求出在$E\to E+\mathrm{d}E$能量间隔中的量子态数$\mathrm{d}G$和自由电子的状态密度$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}E}$。

12-4 已知晶格常数为a的一维周期势场中电子的波函数为

(1) $\psi(x)=\sin\frac{x}{a}\pi$

(2) $\psi(x) = \mathrm{i}\cos\frac{3x}{a}\pi$

(3) $\psi(x) = \sum_{-\infty}^{\infty} f(x-la)$

(4) $\psi(x) = \sum_{-\infty}^{\infty} (-\mathrm{i})^m f(x-ma)$

试求电子在这些状态中的波矢，并讨论波矢值是否唯一。（提示：$\psi(x)$应满足布洛赫定理）。

12-5 试由图12-4给出的$E(ka)$半个周期的图象，绘出$P=\frac{3}{2}\pi$时

(1) 能带的扩展布里渊区表示$\left(在-\frac{4\pi}{a}\leqslant k\leqslant\frac{4\pi}{a}内\right)$，

(2) 能带的周期性表示（四个能带均画出），

(3) 能带的简约布里渊区表示$\left(-\frac{\pi}{a}\leqslant k\leqslant\frac{\pi}{a}\right)$。

附录一　谐振子能级及波函数

由一维谐振子的定态薛定谔方程，通过变量变换后可化为（3-40）式的形式。据§3-4的简单分析可知，（3-40）的解，可写为下述形式，此即$\psi(\xi)=H(\xi)e^{-\xi^2/2}$。将之代入（3-40）可得关于$H(\xi)$的方程（称为厄密方程）

$$\frac{d^2H(\xi)}{d\xi^2}-2\xi\frac{dH(\xi)}{d\xi}+(\lambda-1)H(\xi)=0$$

（Ⅰ-1）

用级数法来求解方程（Ⅰ-1），令

$$H(\xi)=\sum_{k=0}^{\infty}a_k\xi^k \qquad （Ⅰ-2）$$

代入（Ⅰ-1），比较同幂项系数可得a_k间递推关系

$$a_{k+2}=\frac{2k-(\lambda-1)}{(k+2)(k+1)}a_k,\quad k=0,1,2\cdots$$

（Ⅰ-3）

用此式即可由a_0算出所有偶次幂项系数，由a_1算出所有奇次幂项系数。一般解可表为

$$H(\xi)=a_0\left[1-\frac{1-\lambda}{2!}\xi^2+\frac{(1-\lambda)(5-\lambda)}{4!}\xi^4+\cdots\right]$$

$$+a_1\xi\left[1-\frac{3-\lambda}{3!}\xi^2+\frac{(3-\lambda)(7-\lambda)}{5!}\xi^4+\cdots\right]$$

分别选取a_0和a_1为零，即可分别得到两个线性无关解。但这两个无穷级数解，均不能满足波函数的标准条件。因为，$H(\xi)$高次项之比为：$a_{k+2}/a_k\to2/k$，而e^{ξ^2}的泰勒展开

$\sum_{k=0}^{\infty}\xi^{2m}/m!$ 的高次项系数之比也是$(k/2)!/(k/2+1)!$

$\to 2/k$。这就是说，当$|\xi|\to\infty$时，其一解$a_0\left[1-\frac{1-\lambda}{2!}\xi^2+\cdots\right]$

$\sim e^{\xi^2}$，而另一解$a_1\xi\left[1-\frac{3-\lambda}{3!}\xi^2+\cdots\right]\sim\xi e^{\xi^2}$。这样，

其相应的波函数ψ在$\xi\to\pm\infty$时均不是有限的。为满足波函数标准条件，必须使二无穷级数中断为多项式。设$H(\xi)$的最高次项为ξ^n，为使ξ^{n+2}项的系数a_{n+2}为零，由（Ⅰ-3）式知，必须$\lambda=2n+1$。由§3-4的（3-39）式，即得谐振子能级公式

$$E_n=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega\ ;\quad n=0,\ 1,\ 2\cdots$$

而其相应的波函数为$\psi_n=N_n e^{-\xi^2/2}\ H_n(\xi)$。$H_n(\xi)$用下法求得，将$\lambda=2n+1$代入（Ⅰ-1）式，即得

$$\frac{d^2H_n}{d\xi^2}-2\xi\frac{dH_n}{d\xi}+2nH_n=0 \qquad (Ⅰ-4)$$

令$u=e^{-\xi^2}$，则$\frac{du}{d\xi}=-2\xi u$，用微分学的莱布尼兹公式得

$$\frac{d^{n+2}}{d\xi^{n+2}}u=-2\xi\frac{d^{n+1}}{d\xi^{n+1}}u-2(n+1)\frac{d^n}{d\xi^n}u$$

$$(Ⅰ-5)$$

如以$\frac{d^n}{d\xi^n}u=(-1)^n e^{-\xi^2}H_n(\xi)$代入（Ⅰ-5），即得方程（Ⅰ-4）。这就是说$(-1)^n e^{\xi^2}\frac{d^n}{d\xi^n}u$是（Ⅰ-4）的解，表

为

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} \qquad (\text{I}-6)$$

以$n=0$，1，2代入（Ⅰ-6），即得最简单的三个厄密多项式：$H_0(\xi)=1$，$H_1(\xi)=2\xi$，$H_2(\xi)=(4\xi^2-2)$。波函数$\psi_n(\xi)=N_n e^{-\xi^2/2}H_n(\xi)$，以下确定归一化系数。

$$\frac{1}{N_n^2} = \frac{1}{\alpha}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} H_n^2(\xi) d\xi$$

$$= \frac{(-1)^n}{\alpha}\int_{-\infty}^{\infty} H_n(\xi) \frac{d^n}{d\xi^n}(e^{-\xi^2}) d\xi$$

此式用了（3-39）及（Ⅰ-6）。现对此式连续施行n次分部积分，即有

$$\frac{1}{N_n^2} = \frac{(-1)^n}{\alpha} H_n \frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^{n-1}} \Big|_{\xi=-\infty}^{\xi=+\infty}$$

$$-\frac{(-1)^n}{\alpha}\int_{-\infty}^{\infty}\left(\frac{d}{d\xi}H_n\right)\frac{d^{n-1}e^{-\xi^2}}{d\xi^{n-1}} \cdot d\xi$$

$$= \frac{(-1)^{n+1}}{\alpha}\int_{-\infty}^{\infty}\left(\frac{dH_n}{d\xi}\right)\left(\frac{d^{n-1}}{d\xi^{n-1}} e^{-\xi^2}\right)d\xi = \cdots$$

$$= \frac{1}{\alpha}\int_{-\infty}^{\infty}\left(\frac{d^n}{d\xi^n} H_n\right) e^{-\xi^2} d\xi \qquad (\text{I}-7)$$

由（Ⅰ-6）知$H_n(\xi)$中最高次项ξ^n的系数是2^n，此因$e^{-\xi^2}$对ξ微商一次得一个（-2ξ），n次即得$(-2\xi)^n$；n次微商

后还有$n!$这个系数，故有

$$\frac{1}{N_n^2}=\frac{2^n n!}{\alpha}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\xi^2}\,d\xi=2^n n!\,\frac{\sqrt{\pi}}{\alpha}$$

$$N_n=\left(\frac{\alpha}{2^n n!\sqrt{\pi}}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (\text{I}-8)$$

此外，由（Ⅰ-5）及（Ⅰ-6）不难得到递推公式

$$H_{n+1}(\xi)-2\xi H_n(\xi)+2nH_{n-1}(\xi)=0 \qquad (\text{I}-9)$$

由此公式，不难得到振子坐标位置的矩阵元

$$x_{kn}=\int\psi_k^* x\psi_n dx$$

$$=\sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}\left(\sqrt{n}\,\delta_{k,n-1}+\sqrt{n+1}\,\delta_{k,n+1}\right)$$

附录二　氢原子薛定谔方程的解

由§4-1及§4-2知，对氢原子薛定谔方程的求解，主要就变为对方程（4-16）及（4-11′）的求解。现分别对这两个方程的解进行讨论。

一、勒让德函数

先讨论方程（4-16）中$m=0$时的特殊情况，即

$$\frac{d}{d\zeta}\left[(1-\zeta^2)\frac{dP}{d\zeta}\right]+\lambda P=0 \qquad (\text{II}-1)$$

令$P=\sum_k C_k\zeta^k$，将它代入（Ⅱ-1），比较同幂项系数得

$$C_{k+2}=\frac{k(k+1)-\lambda}{(k+1)(k+2)}C_k \qquad (\text{Ⅱ}-2)$$

由此式知，任何偶次幂项系数均可由C_0求得，而奇次幂项系数由C_1求得。这样，即可得二线性无关解，一为奇次幂级数解$y_1(\zeta)$，一为偶次幂级数解$y_2(\zeta)$。当$k\to\infty$时，均有$C_{k+2}/C_k\to 1-2/k$，此与$\ln(1-\zeta^2)$的泰勒展开式的相邻高幂次项系数之比相同。因此，当$|\zeta|\to 1$时，$y_1(\zeta)$与$y_2(\zeta)$均趋于∞，均不满足波函数的有界条件。$P=\sum\limits_k C_k\zeta^k$的级数只能中断为多项式。设$k=l$时中断，即得$\lambda=l(l+1)$。通常规定此多项式最高幂次$\zeta^l$的系数为$C_l=(2l)!/2^l\cdot(l!)^2$，即得勒让德多项式公式

$$P_l(\zeta)=\sum_{k=0}^{[\frac{l}{2}]}\frac{(2l-2k)!}{2^l\cdot k!(l-k)!(l-2k)!}\zeta^{l-2k}$$

$$(\text{Ⅱ}-3)$$

其中$[\frac{l}{2}]$代表不大于$l/2$的最大整数。$P_l(\zeta)$的微分形式为：$P_l(\zeta)=\frac{1}{2^l l!}\frac{d^l}{d\zeta^l}(\zeta^2-1)^l$。这是不难验证的。

对于$m\neq 0$的情况，即为方程（4-16），可书为

$$(1-\zeta^2)\frac{d^2P(\zeta)}{d\zeta^2}-2\zeta\frac{dP(\zeta)}{d\zeta}+(\lambda-\frac{m}{1-\zeta^2})P(\zeta)$$
$$=0 \qquad (\text{Ⅱ}-4)$$

为使解$P(\zeta)$在$|\zeta|\leqslant 1$范围内有界，令其解为

$$P(\zeta) = (1-\zeta^2)^{\frac{1}{2}|m|}\ y(\zeta) \qquad (\text{II}-5)$$

将之代入（Ⅱ-4），即得关于$y(\zeta)$的方程

$$(1-\zeta^2)y'' - 2(m+1)\zeta y' + [l(l+1) - m(m+1)]y = 0 \qquad (\text{II}-6)$$

如将方程（Ⅱ-1）对ζ求$|m|$次导数，即得

$$(1-\zeta^2)\left(\frac{d^{|m|}}{d\zeta^{|m|}}P_l\right)'' - 2(m+1)\zeta\left(\frac{d^{|m|}}{d\zeta^{|m|}}P_l\right)' + [l(l+1) - m(m+1)]\frac{d^{|m|}}{d\zeta^{|m|}}P_l = 0$$

此与方程（Ⅱ-6）一致，这说明$y(\zeta)$应为

$$y(\zeta) = \frac{d^{|m|}}{d\zeta^{|m|}}P_l(\zeta)$$

代入（Ⅱ-5），即得方程（4-16）的解为

$$P(\zeta) = (1-\zeta^2)^{\frac{1}{2}|m|}\ \frac{d^{|m|}}{d\zeta^{|m|}}P_l(\zeta)$$

由于$P_l(\zeta)$为l次多项式，故$|m| \leqslant l$。用分部积分法可得其归一化常数。归一化的$P(\zeta)$表为

$$P_l^{|m|}(\zeta) = \sqrt{\frac{(l-|m|)!(2l+1)}{(l+|m|)!\,2}}(1-\zeta^2)^{\frac{1}{2}|m|}\ \frac{d^{|m|}}{d\zeta^{|m|}}P_l(\zeta)$$

$P_l^{|m|}(\zeta)$称为缔合勒让德函数。由此即得角部部分的波函数

$Y_{lm}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{(l-|m|)!(2l+1)}{(l+|m|)!\,4\pi}}P_l^{|m|}(\cos\theta)e^{im\varphi}$。此波函数的正交性，可归结为$P_l^{|m|}$的正交性。由方程（Ⅱ-4）

出发，可证明$\int_{-1}^{+1} P_l^{|m|}(\zeta) P_k^{|m|}(\zeta)=\delta_{kl}$。

二、径向方程的解

为简化方程（4-11′），将$R(r)=u(r)/r$代入（4-11′），得到一个关于$u(r)$的方程

$$\frac{d^2u}{dr^2}+\left\{\frac{2\mu}{\hbar^2}\left[E+\frac{e_0^2}{r}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]\right\}u=0$$

（Ⅱ-7）

现仅讨论$E<0$的情况，为进一步简化方程，令$\alpha'=(8\mu|E|/\hbar^2)^{\frac{1}{2}}$，$\beta=2\mu e_0^2/\alpha\hbar^2$及$\rho=\alpha' r$，则（Ⅱ-7）简化为

$$\frac{d^2u}{d\rho^2}+\left[\frac{\beta}{\rho}-\frac{1}{4}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]u=0 \qquad (Ⅱ-8)$$

先考察此方程的渐近行为，当$\rho\to\infty$时方程变为

$$\frac{d^2u}{d\rho^2}-\frac{1}{4}u=0 \qquad (Ⅱ-9)$$

此方程之解为$u(\rho)=e^{\pm\rho/2}$（即为（Ⅱ-7）之渐近解），而$u(\rho)=e^{+\rho/2}$不满足标准条件，故舍去。由此可取方程（Ⅱ-8）的解为下述形式

$$u(\rho)=e^{-\frac{1}{2}\rho}f(\rho) \qquad (Ⅱ-10)$$

将（Ⅱ-10）代入方程（Ⅱ-8），可得关于$f(\rho)$的方程

$$\frac{d^2f}{d\rho^2}-\frac{df}{d\rho}+\left[\frac{\beta}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]f=0 \qquad (Ⅱ-11)$$

设其解为$f(\rho)=\rho^\nu\sum_{k=0}^{\infty}b_k\rho^k$（此$\nu$为正整数），将之代入

(Ⅱ-11)，比较同幂项系数，可得

$$b_{k+1}=\frac{k+\nu-\beta}{(k+\nu+1)(k+\nu)-l(l+1)}b_k \qquad (Ⅱ\text{-}12)$$

当 $k\to\infty$ 时，$b_{k+1}/b_k\to 1/k$，此与 $e^{\rho}=\sum_{k=0}^{\infty}\rho^k/k!$ 的相邻项系数之比相同，故当 $\rho\to\infty$ 时，级数 $\rho^{\nu}\sum_{k=0}^{\infty}b_k\rho^k$ 是发散的。此与波函数标准条件相违，因此该级数必须中断为多项式。由(Ⅱ-12)知，如在某项中断，即有 $k+\nu-\beta=0$，令此 $k=n_r$。且因 b_k 是由 $k=0$ 开始，即 $b_{-1}=0$。由(Ⅱ-12)得 $[(-1+\nu+1)(-1+\nu)-l(l+1)]b_0=0$，而 $b_0\neq 0$，即有 $(\nu-1)\nu=l(l+1)$，此有两根 $(l+1)$ 及 $-l$，但 $\nu>0$，故取 $\nu=l+1$。如此，即得 $\beta=n_r+l+1$。再由 β 与 E 的关系，可得氢原子能级（能量本征值）。下面再讨论径向波函数问题。

由上述讨论知，要知 $R(r)$ 得先求出 $f(\rho)$。而 $f(\rho)$ 为一多项式，表为 $f(\rho)=\rho^{(l+1)}\sum_{k=0}^{(n-l-1)}b_k\rho^k$。又由(Ⅱ-12)知，只要 b_0 给定，则其他系数均可决定。而 b_0 可通过归一化而定出。这样，此一多项式就可确定，常表为

$$f(\rho)=b_0\rho^{(l+1)}L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \qquad (Ⅱ\text{-}13)$$

$L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ 称为缔合拉盖尔多项式。它又可表为：$L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$

$= \frac{d^{(2l+1)}}{d\rho^{(2l+1)}} L_{n+l}(\rho)$。此$L_{n+l}(\rho)$称为拉盖尔多项式。如将（Ⅱ-13）代入方程（Ⅱ-11）中，可得关于L_{n+l}的方程

$$\rho L''_{n+l}(\rho) + (2l+2-\rho) L'_{n+l}(\rho) + nL_{n+l}(\rho) = 0 \tag{Ⅱ-14}$$

不难证明，$L_{n+l}(\rho) = e^{\rho} \frac{d^{n+l}}{d\rho^{n+l}} (e^{-\rho} \rho^{n+l})$是满足（Ⅱ-14）的，此式就是拉盖尔多项式的微分形式。这样，就得到径向波函数$R(r)$的表示式

$$R_{nl} = N_{nl} e^{-a'r} (a'r)^l L^{2l+1}_{n+l}(a'r) \tag{Ⅱ-15}$$

N_{nl}为归一化常数，其为$N_{nl} = -\left\{ a'^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{\frac{1}{2}}$。

根据此式及积分学公式$\int_{-\infty}^{\infty} uv^{(n)} dx = (-1)^n \int_{-\infty}^{\infty} u^{(n)} v dx$，亦可得：$\overline{r^{-1}} = \frac{1}{n^2} \left(\frac{1}{a_0} \right)$；$\overline{r} = \frac{a_0}{2} [3n^2 - l(l+1)]$；$\overline{r^{-2}} = \frac{1}{n^3 (l + \frac{1}{2})} \left(\frac{1}{a_0} \right)^2$；$\overline{r^2} = \frac{a_0^2}{2} n^2 [5n^2 + 1 - 3l(l+1)] \cdots$。

式中a_0为玻尔半径。

附录三　δ 函　数

δ函数不是普通意义下的函数。它可定义下列函数的极限：

$$\delta_\varepsilon(x)=\begin{cases}0 & x<0\\ \frac{1}{\varepsilon} & 0\leqslant x\leqslant \varepsilon\\ 0 & x>\varepsilon\end{cases}\qquad (\text{Ⅲ}-1)$$

δ函数即为：$\delta(x)=\lim\limits_{\varepsilon\to 0}\delta_\varepsilon(x)$。所以$\delta$函数又可表为：

$\delta(0)=\infty$；$x\neq 0$时$\delta(x)=0$。显然$\lim\limits_{\sigma\to 0}\frac{1}{\pi}\frac{\sigma}{x^2+\sigma^2}$是$\delta$函数。不难证明$\delta$函数有下述性质

1. $\int_{-\infty}^{\infty}\delta(x)\mathrm{d}x=\lim\limits_{\varepsilon\to 0}\int_0^\varepsilon\frac{1}{\varepsilon}\mathrm{d}x=1$。如$\lim\limits_{\alpha\to\infty}\frac{\sin\alpha x}{\pi x}$，在$x=0$时为$\infty$。而在$x\neq 0$时，在$|x|>\frac{1}{\alpha}$后很快减小，并以$\frac{2\pi}{\alpha}$的周期迅速振荡，故其积分的主要贡献是来自$|x|<\frac{1}{\alpha}$的极窄区域，且积分值为1$\left(因\lim\limits_{\alpha\to\infty}\int_a^b\frac{1}{\pi}\frac{\sin\alpha x}{x}\mathrm{d}x=\lim\limits_{\alpha\to\infty}\int_a^b\frac{1}{\pi}\frac{\sin\alpha x}{\alpha x}\mathrm{d}(\alpha x)=\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\sin y}{y}\mathrm{d}y=1\right)$。所以$\lim\limits_{\alpha\to\infty}\frac{\sin\alpha x}{\pi x}$具有$\delta$函数的性质。

2. $\int_{-\infty}^{\infty}f(x)\delta(x)\mathrm{d}x=f(0)$。现证明如下：因

$$\int_{-\infty}^{\infty}f(x)\delta(x)\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{\infty}f(x)[\lim_{\varepsilon\to 0}\delta_\varepsilon(x)]\mathrm{d}x$$

$=\lim\limits_{\varepsilon\to 0}\frac{1}{\varepsilon}\int_0^\varepsilon f(x)\mathrm{d}x$。由中值定理可得，$\int_{-\infty}^{\infty}f(x)\delta(x)\mathrm{d}x$

$=\lim\limits_{\varepsilon\to 0}f(\theta\varepsilon)=f(0)$。

3. $\delta(-x)=\delta(x)$； $f(x)\delta(x-a)=f(a)\delta(x-a)$； $\delta(ax)=a^{-1}\delta(x)$； $x\delta(x)=0$ ； $\delta(x^2-a^2)=\frac{1}{2|a|}[\delta(x-a)+\delta(x+a)]$。

证 因为$\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon}\delta(-x)\mathrm{d}x=1$，所以$\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon}[\delta(-x)-\delta(x)]\mathrm{d}x=0$；又因$\delta(x)$与$\delta(-x)$在$x=0$点外均为零，所以$\delta(-x)=\delta(x)$。

第二式的意思是$\int f(x)\delta(x-a)\mathrm{d}x=f(a)=\int f(a)\delta(x-a)\mathrm{d}x$ 。由性质 2 得$\int f(x)\delta(x-a)\mathrm{d}x=f(a)$，由性质 1 得后一等式。

第三式及第四式由性质 1 及 2 可得，从略。

现证明第五式：由定义得$\delta[(x-a)(x+a)]=C_1\delta(x-a)+C_2\delta(x+a)$，$C_1=\int_{a-\varepsilon}^{a+\varepsilon}\delta(x^2-a^2)\cdot\frac{\mathrm{d}(x^2-a^2)}{(x^2-a^2)'_{x=a}}=\frac{1}{2|a|}$，同理得$C_2=\frac{1}{2|a|}$ 。

4. $x\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\delta(x)=-\delta(x)$。（下证明用了$x\delta(x)=0$）

证 $\int f(x)x\delta'(x)\mathrm{d}x=-\int\delta(x)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}[xf(x)]\mathrm{d}x$

$$=-\int\delta(x)[f(x)+xf'(x)]\mathrm{d}x$$

$$=-\int f(x)\delta(x)\mathrm{d}x$$ （证毕）

现再介绍一个极重要的δ函数：$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega x}\mathrm{d}x$。首先

证明它是δ函数。此因$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega x} dx = \frac{1}{2\pi}\lim_{a\to\infty}\int_{-a}^{a} e^{i\omega x} dx$

$$= \frac{1}{2\pi}\lim_{a\to\infty}\frac{1}{ik}\left(e^{i\omega a} - e^{-i\omega a}\right) = \lim_{a\to\infty}\frac{\sin a\omega}{\pi\omega} = \delta(\omega)。$$

利用此函数可得连续谱本征函数的归一化。如$\widehat{P}_x$的本征函数为$\psi_{px} = Ae^{\frac{i}{\hbar}p_x x}$，则有

$$\int \psi^*_{p_x}\psi_{p'_x}\, dx = |A|^2\int e^{-\frac{i}{\hbar}(p_x - p'_x)} dx$$

$$= 2\pi\hbar\delta(p_x - p'_x)。$$

习 题 解 答

第 一 章

1-1 证　由普朗克公式$\rho_\nu \mathrm{d}\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{\mathrm{d}\nu}{e^{h\nu/kT}-1}$可得：

（1）当频率较高、温度较低时$e^{h\nu/kT} \gg 1$，故$1/(e^{h\nu/kT}-1) \approx e^{-h\nu/kT}$。

这样，$\rho_\nu \mathrm{d}\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} e^{-h\nu/kT}\mathrm{d}\nu$，此即维恩公式。

（2）当频率较低、温度较高时$h\nu/kT \ll 1$，故$e^{h\nu/kT} \approx 1 + \frac{h\nu}{kT}$。

则$\rho_\nu \mathrm{d}\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot kT\mathrm{d}\nu$，此即瑞利-金斯公式。

1-2 解　频率$\nu = \frac{c}{\lambda} = 5.45\times10^{14}\mathrm{Hz}$，一个光子的能量$h\nu = 3.61\mathrm{J}$，则光子数$N = 3.67\times10^{21}\mathrm{m}^{-2}\mathrm{s}^{-1}$。

1-3 解　系统能量为$\frac{1}{2}kA^2 = 1.0\times10^{-3}\mathrm{J}$。

频率 $\nu = 2\pi\sqrt{k/m} = 28.1\mathrm{Hz}$，

量子数　$n = \frac{1}{2}kA^2/h\nu = 5.38\times10^{38}$，

能量改变的百分比$1/n = 1.86\times10^{-27}\%$。

1-4 解　设空腔为正方体，边长为L。由于在空腔内的

波是驻波，应满足条件$n_x\frac{\lambda_x}{2}=L$，$n_x=1, 2, 3, \cdots$。所以

$n_x=\frac{2L}{\lambda_x}$，同理$n_y=\frac{2L}{\lambda_y}$，$n_z=\frac{2L}{\lambda_z}$。

$$\text{则}\quad n_x^2+n_y^2+n_z^2=4L^2\left(\frac{1}{\lambda_x^2}+\frac{1}{\lambda_y^2}+\frac{1}{\lambda_z^2}\right)$$

$$=\frac{4L^2}{c^2}(\nu_x^2+\nu_y^2+\nu_z^2)=\frac{4L^2\nu^2}{c^2}$$

$$=R^2$$

$R=\frac{2L\nu}{c}$。一组（n_x, n_y, n_z）即为一种振动方式，在半径为R的球体内的方式数为$\frac{4}{3}\pi R^3=\frac{32}{3}\pi V\cdot\frac{\nu^3}{c^3}$。由于（$n_x, n_y, n_z$）只取正数，故上面结果还应除以8，即为$\frac{4}{3}\pi V\cdot\frac{\nu^3}{c^3}$。

则在ν到$\nu+d\nu$中的振动方程数为

$$d\left(\frac{4}{3}\pi V\cdot\frac{\nu^3}{c^3}\right)=4\pi V\cdot\frac{\nu^2 d\nu}{c^3}$$

考虑到光子的两个偏振态，上面结果还要乘2，故得振动方式数为$\frac{8\pi V}{c^3}\nu^2 d\nu$。

1-5 解 设散射前后光子的频率分别为ν_0和ν，电子散射后的速度为v。

由能量守恒 $h\nu_0+\mu c^2=h\nu+\mu c^2/\sqrt{1-v^2/c^2}$

由动量守恒 $\frac{h\nu_0}{c}=\frac{h\nu}{c}\cos\theta+\mu v\cos\varphi/\sqrt{1-v^2/c^2}$ （x方向）

$$0=\frac{h\nu}{c}\sin\theta-\mu v\sin\varphi/\sqrt{1-v^2/c^2}\quad（y\text{方向}）$$

其中φ是电子的散射角。解上面方程组得

$$c\left(\frac{1}{\nu}-\frac{1}{\nu_0}\right)=\frac{h}{\mu c}(1-\cos\theta)$$

则 $$\Delta\lambda=c\left(\frac{1}{\nu}-\frac{1}{\nu_0}\right)=\frac{4\pi\hbar}{\mu c}\sin^2\frac{\theta}{2}。$$

1-6 证 (1) 如能吸收光子，则静止电子吸收光子后的动能为$h\nu=\mu c^2(1/\sqrt{1-v^2/c^2}-1)$，则动量为$h\nu/c=\mu c(1/\sqrt{1-v^2/c^2}-1)$。又由动量守恒得

$$\frac{\mu v}{\sqrt{1-v^2/c^2}}=\mu c\left(\frac{1}{\sqrt{1-v^2/c^2}}-1\right)$$

上式解得$v=c$。由于电子在吸收光子后的速度不可能达到光速，因此说明静止的自由电子如吸收光子则不可能使能量守恒和动量守恒同时满足，故静止的自由电子不能吸收光子。

(2) 这里与(1) 的情况相同，运动的自由电子若吸收光子也不能使能量守恒和动量守恒同时满足。（计算过程从略）。

1-7 解 电子的轨道容许速度$v_n=e^2/(2\varepsilon_0 hn)$；轨道半径$r_n=n^2\varepsilon_0 h^2/(\pi\mu e^2)$。代入数据计算得

$v_1=2.18\times10^6\text{ms}^{-1}$； $v_2=1.09\times10^6\text{ms}^{-1}$； $v_3=7.28\times10^5\text{ms}^{-1}$； $v_4=5.46\times10^5\text{ms}^{-1}$。 $r_1=5.3\times10^{-11}\text{m}$； $r_2=2.12\times10^{-1}\text{m}$； $r_3=4.77\times10^{-10}\text{m}$； $r_4=8.48\times10^{-10}\text{m}$。

1-8 解 电子所受洛仑兹力$F=evB$，由牛顿定律有$evB=\mu\frac{v^2}{r}$，由玻尔-索莫菲量子化条件有$\mu vr=eBr^2=n\hbar$。所

以$r_n=(n\hbar/eB)^{1/2}$。

1-9 解 振子的摩尔平均能量$\overline{E}=N_0\hbar\omega/(e^{\hbar\omega/RT}-1)$，其中$N_0$是阿伏伽德罗常数。则摩尔比热

$$C_v=\frac{\partial\overline{E}}{\partial T}=\frac{N_0\hbar^2\omega^2}{kT^2}\cdot\frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/RT}-1)^2}$$

当$T\ll\frac{\hbar\omega}{k}$时，$e^{\hbar\omega/kT}-1\approx e^{\hbar\omega/kT}$，所以$C_v\approx\frac{N_0\hbar^2\omega^2}{kT^2}\cdot e^{-\hbar\omega/kT}$。当$T\to0$时，$C_v\to0$。

1-10 解 粒子动量$p=\frac{1}{c}(K^2+2\mu_0c^2K)^{\frac{1}{2}}$

德布罗意波长$\lambda=\frac{h}{p}=hc(K^2+2\mu_0c^2K)^{-\frac{1}{2}}$。当$K\ll\mu_0c^2$时，$K+2\mu_0c^2\approx2\mu_0c^2$，所以$\lambda\approx h(2\mu_0K)^{-\frac{1}{2}}$。当$K\gg2\mu_0c^2$时，$K+2\mu_0c^2\approx K$，所以$\lambda\approx hc/K$。

1-11 解 $\lambda=hc(K^2+2\mu_0c^2K)^{-\frac{1}{2}}$，所以

$\lambda=1.22\times10^{-11}\text{m}$。

1-12 解 电子动量$p=h/\lambda=3.31\times10^{-24}\text{kgms}^{-1}$；能量$E=(p^2c^2+\mu_0^2c^4)^{\frac{1}{2}}=8.19\times10^{-14}\text{J}$。光子动量$p=h/\lambda=3.31\times10^{-24}\text{kgms}^{-1}$；能量$E=hc/\lambda=9.93\times10^{-16}\text{J}$。

1-13 解 受热He原子的平均能量$\overline{E}=\frac{3}{2}kT$，动量$\overline{p}=\sqrt{2\mu_0\overline{E}}=\sqrt{3\mu_0kT}$。德布罗意波长$\lambda=h(3\mu_0kT)^{-\frac{1}{2}}$。

由布喇格公式$2d\sin\varphi=KT$决定衍射情况。当d与λ有相同数量级时衍射才是明显的。令$\lambda=d$，则$T=h^2(3\mu_0k\lambda^2)^{-1}$

$=h^2(3\mu_0 kd^2)^{-1}=59.7\mathrm{K}$。

1-14 证　在一个圆周上的波长数为$\int_0^{2\pi}\frac{R\mathrm{d}\varphi}{\lambda}$，由量子化条件$\int_0^{2\pi}p_\varphi \mathrm{d}_\varphi=nh$，而$\int_0^{2\pi}P_{\varphi d\varphi}=\int_0^{2\pi}mvR\mathrm{d}\varphi=\int_0^{2\pi}\frac{h}{\lambda}R\mathrm{d}\varphi$。则$\int_0^{2\pi}\frac{R\mathrm{d}\varphi}{\lambda}=n$。

第　二　章

2-1 解　在单位体积内发现粒子的几率为$|\psi(x,y,z)|^2$，则在$(x,x+\mathrm{d}x)$内发现粒子的几率为

$$W=\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}|\psi(x,\ y,\ z)|^2\mathrm{d}y\mathrm{d}z\cdot\mathrm{d}x。$$

2-2 解　在$\mathrm{d}V=r^2\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi\mathrm{d}r$中的几率为$|\psi|^2\mathrm{d}V$，则在$(r,\ r+\mathrm{d}r)$的球壳中的几率为

$$W=\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}|\psi(r,\theta,\varphi)|^2\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi\cdot r^2\mathrm{d}r。$$

2-3 解　由$\int_{-\infty}^{\infty}|\psi(x)|^2\mathrm{d}x=1$　得

$$A=\left(\int_0^a x^2(a-x)^2\mathrm{d}x\right)^{+\frac{1}{2}}=(30/a^5)^{\frac{1}{2}}$$

由$\frac{d}{\mathrm{d}x}|\psi(x)|^2=0$可得粒子在$x=\frac{a}{2}$处的几率最大。

2-4 解　令归一化波函数为$\psi(x)=A(1+\mathrm{i}x)/(1+\mathrm{i}x^2)$。

$$(1)\quad A=\left(\int_{-\infty}^{\infty}\left|\frac{1+\mathrm{i}x}{1+\mathrm{i}x^2}\right|^2\mathrm{d}x\right)^{-\frac{1}{2}}=1/(\sqrt{2}\pi)^{\frac{1}{2}}$$

其中用到　$\int\frac{\mathrm{d}x}{1+x^4}=\frac{1}{4\sqrt{2}}\left[\ln\left|\frac{x^2+\sqrt{2}x+1}{x^2-\sqrt{2}x+1}\right|\right.$

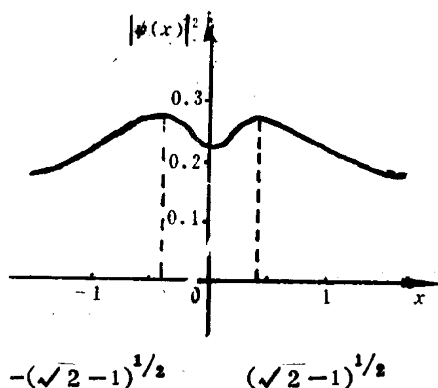
$$+2\mathrm{tg}^{-1}\left(\frac{\sqrt{2}\,x}{1-x^2}\right)\Bigg]$$

$$\int\frac{x^2\mathrm{d}x}{1+x^4}=\frac{1}{4\sqrt{2}}\left[\ln\left|\frac{x^2-\sqrt{2}\,x+1}{x^2+\sqrt{2}\,x+1}\right|\right.$$

$$\left.+\ 2\mathrm{tg}^{-1}\left(\frac{\sqrt{2}\,x}{1-x^2}\right)\right]$$

归一化波函数为$\psi(x)=(\sqrt{2}\,\pi)^{-\frac{1}{2}}(1+\mathrm{i}x)/(1+\mathrm{i}x^2)$。

(2) 几率密度 $|\psi(x)|^2=(\sqrt{2}\,\pi)^{-1}(1+x^2)/(1+x^4)$其图形如题解图(2-1)



题解图(2-1)

令$\dfrac{d}{\mathrm{d}x}|\psi(x)|^2=0$得极值点为

$$x=\pm(\sqrt{2}-1)^{\frac{1}{2}}$$

(3) 当$x=\pm(\sqrt{2}-1)^{\frac{1}{2}}$代入$|\psi(x)|^2$时得在最易找到粒子处的几率 $|\psi(\pm\sqrt{\sqrt{2}-1})|^2\approx0.27$

2－5 解 (1)

$$|\Psi(x,t)|^2 = \begin{cases} A^2x^2e^{-2\lambda x} & x \geqslant 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases}$$

则 $A = \left(\int_0^\infty x^2 e^{-2\lambda x} dx\right)^{-\frac{1}{2}} = 2\lambda^{\frac{3}{2}}$

由于 $|\Psi(x,t)|^2$ 与时间无关，故在 $t=0$ 时刻归一化了，以后任何时刻都是归一化的。

(2) 几率分布函数为

$$|\Psi(x,t)|^2 = 4\lambda^3 x^2 e^{-2\lambda x}。$$

2－6 解 设在势能上加一常数 C，则薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi(\mathbf{r},t) + [U(\mathbf{r}) + C]\Psi(\mathbf{r},t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},t)。$$

设 $\Psi(\mathbf{r},t) = \psi(\mathbf{r})e^{-i(E+C)t/\hbar}$ 代入上式得定态方程

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla\psi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

在定态方程中没有 C 出现，故定态解没有变化。仅在 $\Psi(\mathbf{r},t)$ 中多了一项 $e^{-iCt/\hbar}$，该项在 $|\Psi(\mathbf{r},t)|^2$ 中不出现，因此实际观察不到。

2－7 解 $|\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)|^2$ 表示一个粒子处于以 $(r_1, \theta_1, \varphi_1)$ 为中心的单位体积中而另一粒子同时处于以 $(r_2, \theta_2, \varphi_2)$ 为中心的单位体积中的几率。

含时薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu_1}\nabla_1^2\Psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,t) - \frac{\hbar^2}{2\mu_2}\nabla_2^2\Psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,t) + U(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\Psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,t),$$

其中 μ_1、μ_2 分别为两粒子的

质量，$U(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$是两粒子的势能及相互作用势能。

2－8 解 （1） $|\Psi(x,t)|^2=u(x)^2+v(x)^2+2u(x)v(x)\cos(2x)$ $|\Psi(x,t)|^2$与 t 无关，故描写的是定态。

（2） $|\Psi(x,t)|^2=2u(x)^2[1+\cos(E_1-E_2)t]$

$|\Psi(x,t)|^2$与 t 有关，故描写的不是定态。

（3） $|\Psi(x,t)|^2=4u(x)^2$，故描写的是定态。

2－9 证 $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int\Psi_1^*\Psi_2\mathrm{d}\tau=\int\frac{\mathrm{d}\Psi_1^*}{\mathrm{d}t}\Psi_2\mathrm{d}\tau+\int\Psi_1^*\frac{\mathrm{d}\Psi_2}{\mathrm{d}t}\mathrm{d}\tau$，

将薛定谔方程$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi+U(\mathbf{r})\Psi$代入上式得

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int\Psi_1^*\Psi_2\mathrm{d}\tau=-\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int(\hat{\mathrm{H}}\Psi_1)^*\Psi_2\mathrm{d}\tau$$

$$+\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int\Psi_1^*\hat{\mathrm{H}}\Psi_2\mathrm{d}\tau=0$$

故$\int\Psi_1^*\Psi_2\mathrm{d}\tau$与时间无关。其中利用了$\hat{\mathrm{H}}$算符的厄米性 $\int(\hat{\mathrm{H}}\Psi_1)^*\Psi_2\mathrm{d}\tau=\int\Psi_1^*(\hat{\mathrm{H}}\Psi_2)\mathrm{d}\tau$。

2－10 解 $j=-\frac{\mathrm{i}\hbar}{2\mu}[\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*]$

$$=-\frac{\mathrm{i}\hbar}{2\mu}\left[\psi^*\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\psi-\psi\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\psi^*\right]=\frac{k\hbar}{\mu}。$$

2－11 解 $\mathbf{j}=-\frac{\mathrm{i}e\hbar}{2\mu}[\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*]$

$$=-\frac{\mathrm{i}e\hbar}{2\mu}\left[\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kr}}{r}\nabla\left(\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}}{r}\right)\right.$$

$$-\frac{e^{ikr}}{r}\nabla\left(\frac{e^{-ikr}}{r}\right)\Big]$$

$$=\frac{ek\hbar}{\mu r^2}\hat{r}$$

其中μ为电子质量，e为电子电量。

2-12 证 $\mathbf{j}=-\frac{i\hbar}{2\mu}(\Psi^*\nabla\Psi-\Psi\nabla\Psi^*)$，$\rho=\Psi^*\Psi$

$$\nabla\times\mathbf{v}=-\frac{i\hbar}{2\mu}\nabla\times\left(\frac{\Psi^*\nabla\Psi-\Psi\nabla\Psi^*}{\Psi^*\Psi}\right)$$

$$=-\frac{i\hbar}{2\mu}\nabla\times\left(\frac{\nabla\Psi}{\Psi}-\frac{\nabla\Psi^*}{\Psi^*}\right)$$

$$=-\frac{i\hbar}{2\mu}\nabla\times\nabla\left(\ln\frac{\Psi}{\Psi^*}\right)=0$$

因为标量$\ln(\Psi/\Psi^*)$梯度的旋度必为零。

第 三 章

3-1 解 $\psi_n(x)=\sqrt{2/a}\ \sin\frac{n\pi}{a}x$

(1) $W=\int_0^{a/4}\Psi_n^2(x)\mathrm{d}x=\left(1-\frac{2}{n\pi}\sin\frac{n\pi}{2}\right)/4$。

(2) 当n取偶数时几率最大，为0.25。

3-2 解 已知$a=10^{-10}$m，则

$$E_n=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2\mu a^2}=6\times10^{-18}n^2\text{J}。$$

3-3 证 对束缚态，$E<V_0$，当$x<0$时$\psi=0$；

$x>a$时$\psi=C_1e^{-K_1x}$，其中$K_1=\sqrt{2\mu(V_0-E)}/\hbar$。当$0<x$

$<a$时 $\psi = C_2\sin(K_2x+\varphi)$，其中$K_2 = \sqrt{2\mu E}/\hbar$。

由边界上ψ的连续条件有

$$C_2\sin\varphi = 0；\ C_2\sin(K_2a+\varphi) = C_1e^{-K_1a}。$$

由边界上ψ'的连续条件有

$$C_2K_2\cos(K_2a+\varphi) = -K_1C_1e^{-K_1a}$$

由上面几式可解得$\varphi = 0$；$\mathrm{tg}(K_2a) = -K_2/K_1$。所以$\mathrm{tg}(\sqrt{2\mu E}a/\hbar) = -[E/(V_0-E)]^{\frac{1}{2}}$。

3－4 证 方势垒透射系数

$$D = \frac{16K_1^2K_2^2}{(K_1^2-K_2^2)^2(e^{K_2a}-e^{-K_2a})^2+4K_1^2K_2^2(e^{K_2a}+e^{-K_2a})^2}$$

其中$K_1 = \sqrt{2\mu E/\hbar^2}$；$K_2 = \sqrt{2\mu(V_0-E)/\hbar^2}$

由于$V_0 = 2E$，所以$K_1 = K_2$。又$K_2a \ll 1$，所以$e^{K_2a} \approx 1$，$e^{-K_2a} \approx 1$。则 $D = \dfrac{16K_1^4}{4K_1^4(1+1)^2} = 1$。

3－5 解 当$x \geq 0$时，$\psi_1 = Ae^{iK_1x} + Be^{-iK_1x}$

当$x \ngtr 0$时，$\psi_2 = Ce^{iK_2x}$。

其中$K_1 = \sqrt{2\mu(E+V_0)/\hbar^2}$，$K_2 = \sqrt{2\mu E/\hbar^2}$。

在$x = 0$处，$\psi_1 = \psi_2$，$\psi_1' = \psi_2'$。所以$A+B = C$，$K_1A - K_1B = K_2C$。则透射系数$D = \left|\dfrac{C}{A}\right|^2 = [2K_1/(K_1+K_2)]^2$，

将K_1、K_2代入得$D = 4(E+V_0)/[\sqrt{E}+\sqrt{E+V_0}]^2$。

3-6 解 透射几率$D=D_0 e^{-\frac{2}{\hbar}\int_0^x \sqrt{2\mu(V-E)}dx}$。

令$V=E=V_0+Ae^{-\alpha x}$，则得$x=-\frac{1}{\alpha}\ln\frac{E-V_0}{A}$。所以

$$D=D_0 e^{-\frac{2}{\hbar}\int_0^{-\frac{1}{\alpha}\ln\frac{E-V_0}{A}} \sqrt{2\mu(V_0+Ae^{-\alpha x}-E)}dx}$$

其中积分为

$$-\frac{2}{\hbar}\int_0^{-\frac{1}{\alpha}\ln\frac{E-V_0}{A}} \sqrt{2\mu(V_0+Ae^{-\alpha x}-E)}dx$$

$$=-\frac{2\sqrt{2\mu}}{\hbar\alpha}\Big[\sqrt{V_0-E+A}-2\sqrt{E-V_0}$$

$$\times \operatorname{tg}^{-1}\sqrt{\frac{V_0-E+A}{E-V_0}}\Big]。$$

3-7 解 谐振子基态$\psi_0(x)=(\alpha/\sqrt{\pi})^{\frac{1}{2}}e^{-\alpha^2x^2/2}$。

几率密度 $\psi_0^2(x)=\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}e^{-\alpha^2x^2}$

第一激发态$\psi_1(x)=(2\alpha/\sqrt{\pi})^{\frac{1}{2}}\alpha x e^{-\alpha^2/2}$

$$\psi_1^2(x)=\frac{2\alpha^3}{\sqrt{\pi}}x^2e^{-\alpha^2x^2}$$

令$\frac{d\psi_0^2(x)}{dx}=0$得$x=0$，即基态几率密度最大为$x=0$

处。令$\frac{d\psi_1^2(x)}{dx}=0$得$x=1/\alpha$，即第一激发态几率密度最大

为$x=1/\alpha$处。

3－8 解 当$x>0$时，ψ满足谐振子薛定谔方程。因此，在$x>0$的区域中ψ为满足条件

$$\psi_{x=0}=0$$

的谐振子波函数。当n＝奇数时，ψ_n在$x=0$处为零，因此能级为$E_n=\hbar\omega(n+\frac{1}{2}),n=1,3,5,\cdots,2k+1,\cdots$。

或$E_k=\hbar\omega(2k+\frac{3}{2}),k=0,1,2,\cdots$。

3－9 证 $\int_{-\infty}^{\infty}\psi_0\psi_2\mathrm{d}x=\frac{\alpha}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}(2\alpha^2x^2-1)\mathrm{e}^{-\alpha^2x^2}\,\mathrm{d}x$

$$=-\frac{\alpha}{\sqrt{2\pi}}x\mathrm{e}^{-\alpha^2x^2}\Big|_{-\infty}^{\infty}=0\ 。$$

第 四 章

4－1 解 $$\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2} \qquad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial x}=\frac{\partial\rho}{\partial x}\cdot\frac{\partial}{\partial\rho}+\frac{\partial\theta}{\partial x}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}=\cos\theta\frac{\partial}{\partial\rho}-\frac{\sin\theta}{\rho}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta} \qquad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial y}=\frac{\partial\rho}{\partial y}\cdot\frac{\partial}{\partial\rho}+\frac{\partial\theta}{\partial y}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}=\sin\theta\frac{\partial}{\partial\rho}+\frac{\cos\theta}{\rho}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta} \qquad (3)$$

将（2）、（3）两式代入（1）式得

$$\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial\rho^2}+\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}+\frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}=\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\rho\frac{\partial}{\partial\rho}+\frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}$$

因此在平面极坐标下，二维氢原子薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\rho\frac{\partial}{\partial\rho}+\frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}\right)\psi-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\rho}\psi=E\psi。$$

4-2 解　$l=2$ 时，$\hat{L}^2$的本征值为$l(l+1)\hbar^2=6\hbar^2$，$\hat{L}_z$的可能值为 0，$\pm\hbar$，$2\hbar$。$l=4$ 时，$\hat{L}^2$的本征值为 $l(l+1)\hbar^2=20\hbar^2$，$\hat{L}_z$的可能值为 0，$\pm\hbar$，$\pm2\hbar$，$\pm3\hbar$，$\pm4\hbar$。

4-3 解　$Y_{10}=\sqrt{3/4\pi}\cos\theta$；$Y_{10}^2=\frac{3}{4\pi}\cos^2\theta$。

$Y_{21}=-\sqrt{15/8\pi}\cos\theta\sin\theta\,e^{i\varphi}$，$Y_{21}^2=\frac{15}{8\pi}\cos^2\theta\sin^2\theta$。

当$\theta=0$，π 时，Y_{10}^2有极大值$3/4\pi$。

当 $\theta=\pm\frac{\pi}{4}$，$\pm\frac{3\pi}{4}$时，Y_{21}^2 有极大值$15/32\pi$。

4-4 解　在绕 z 轴转动的情况下，相当于作变换 $\theta\to\theta$，$\varphi\to\varphi\pm\alpha$。则

$$\begin{aligned}Y_{lm}(\theta,\varphi)\to Y_{lm}(\theta,\varphi\pm\alpha)&=N_{lm}P_l^{|m|}(\cos\theta)\\&\quad\cdot e^{im(\varphi\pm\alpha)}\\&=Y_{lm}(\theta,\varphi)e^{\pm i\alpha}\end{aligned}$$

由于只多了一个$e^{\pm i\alpha}$因子，并且该因子对观察没有影响，故绕 y 轴转动是观察不到的。

4-5 解　由(4-31)式，基态电子在 $r<a_0$ 球内的几率为$W_1=4\alpha^3\int_0^{a_0}e^{-2\alpha r}r^2dr=1-5/e^2\approx0.323$。

其中$\alpha=1/a_0$。则电子在 $r>a_0$ 的球外的几率为$W_2=1$

$-W_1=0.677$。

4-6 解　径向几率密度 $\chi_{nl}=R_{nl}^2r^2$，$(l=n-1)$。

求极值：令 $\frac{d\chi_{nl}}{dr}=0$，即 $2r^2R_{nl}\frac{dR_{nl}}{dr}+2rR^2_{nl}=0$，化简为：$\frac{dR_{nl}}{dr}+\frac{R_{nl}}{r}=0$，或 $\frac{dR_{nl}}{d\rho}+\frac{R_{nl}}{\rho}=0$　（其中 $\rho=2r/na_0$）。

$$R_{nn-1}(\rho)=N_{nn-1}e^{-\rho/2}\rho^{n-1}L_{2n-1}^{2n-1}(\rho)$$

$$L_{2n-1}^{2n-1}(\rho)=(-1)^{2n-1}(2n-1)!$$

所以 $R_{nn-1}(\rho)=(-1)^{2n-1}(2n-1)!N_{nn-1}e^{-\rho/2}\rho^{n-1}$，则

$$\frac{dR_{n\,n-1}}{d\rho}+\frac{R_{n\,n-1}}{\rho}=(-1)^{2n-1}(2n-1)!N_{n\,n-1}$$

$$\cdot\left[-\frac{1}{2}e^{-\rho/2}\rho^{n-1}+(n-1)e^{-\rho/2}\rho^{n-2}\right.$$

$$\left.+e^{-\rho/2}\rho^{n-2}\right]=0$$

解得 $\rho=2n=2r/na_0$，所以 $r_n=n^2a_0$。

4-7 解　电流密度 $j_{e\varphi}=-\frac{e\hbar m}{\mu r\sin\theta}|\psi_{nlm}|^2$，通过截面 $d\sigma$ 的环电流元为 $dI=j_\varphi d\sigma$，该电流元在核处的磁场为 $dB=\frac{\mu_0\sin^2\theta}{2r}dI=-\frac{\mu_0e\hbar m}{4\pi\mu}\cdot\frac{|\psi_{nlm}|^2}{r^3}d\tau$。

其中 μ_0 是真空磁导率，$d\tau=2\pi r\sin\theta d\sigma$。所以

$$B=-\frac{\mu_0e\hbar m}{4\pi\mu}\int r^{-3}|\psi_{nlm}|^2d\tau=-\frac{\mu_0e\hbar m}{4\pi\mu}\overline{r^{-3}}$$

而 $\overline{r^{-3}}=\int_0^\infty r^{-1}R_{nl}^2dr=\left[n^3a_0^3l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)\right]^{-1}$。

4－8　解　(1) 已知$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{eB}{2\mu c}\hat{L}_z$。则

$$\hat{H}\psi_{nlm} = \hat{H}_0\psi_{nlm} + \frac{eB}{2\mu c}\hat{L}_z\psi_{nlm}$$

$$= \left(E_{nl} + \frac{eB\hbar m}{2\mu c}\right)\psi_{nlm}$$

所以$E_{nlm} = E_{nl} + eB\hbar m/(2\mu c)$。

(2) 任意跃迁时能量的改变为

$$\Delta E_{nlm} = \Delta E_{nl} + \frac{eB\hbar}{2\mu c}\Delta m$$

由跃迁定则$\Delta m = 0$，± 1的限制，则对同一ΔE_{nl}有三个ΔE_{nlm}，故原来的一条谱线分裂为三条。

4－9　解　在势$U = \frac{A}{r^2} + Br^2$下的薛定谔方程为

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left[E - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{A}{r^2} + Br^2\right]R = 0$$

令$l(l+1) + \frac{2\mu A}{\hbar^2} = 2l'(2l'+1)$，$\sqrt{2\mu E^2/(B\hbar^2)} = 4(n+l') + 3$，$\rho = \sqrt{2\mu B}r^2/\hbar$，$R = e^{-\rho/2}\rho^{l'}u(\rho)$。则方程变为

$$\rho\frac{d^2u}{d\rho^2} + \left(2l' + \frac{3}{2} - \rho\right)\frac{du}{d\rho} + nu = 0$$

当n为非负整数时，有一多项式解。则

$$E_n = \sqrt{B\hbar^2/(2\mu)}\,[4(n+l') + 3]$$

$$= \sqrt{B\hbar^2/(2\mu)}\,[4n + 2 + \sqrt{(2l+1)^2 + 8\mu A/\hbar^2}]。$$

第　五　章

5－1　证　(1) $\Psi(\mathbf{r},t)$是归一化的，即$\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^*\Psi d\tau=1$

则
$$\int_{-\infty}^{\infty}C^*(\mathbf{P},t)C(\mathbf{P},t)d\tau_p$$
$$=\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^*(\mathbf{r}',t)\Psi(\mathbf{r},t)\Big[(2\pi\hbar)^{-3}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-i\mathbf{P}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')/\hbar}d\tau_p\Big]d\tau d\tau'$$
$$=\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^*(\mathbf{r}',t)\Psi(\mathbf{r},t)\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')d\tau d\tau'$$
$$=\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^*(\mathbf{r},t)\Psi(\mathbf{r},t)d\tau=1。$$

(2) $\int_{-\infty}^{\infty}C^*(\mathbf{P},t)\mathbf{P}C(\mathbf{P},t)d\tau_p$

$$=(2\pi\hbar)^{-3}\iiint_{-\infty}^{\infty}\Psi^*(\mathbf{r}',t)\mathbf{P}\,e^{i\mathbf{P}\cdot(\mathbf{r}'-\mathbf{r})/\hbar}$$
$$\cdot\Psi(\mathbf{r},t)d\tau dt'd\tau_p$$
$$=(2\pi\hbar)^{-3}\iiint_{-\infty}^{\infty}\Psi^*(\mathbf{r}',t)[-i\hbar\nabla'e^{i\mathbf{P}\cdot(\mathbf{r}'-\mathbf{r})/\hbar}]$$
$$\cdot\Psi(\mathbf{r},t)d\tau d\tau'd\tau_p$$
$$=\iint_{-\infty}^{\infty}\Psi^*(\mathbf{r}',t)[-i\hbar\nabla'((2\pi\hbar)^{-3}\int e^{i\mathbf{P}\cdot(\mathbf{r}'-\mathbf{r})/\hbar}$$
$$d\tau_p)]\Psi(\mathbf{r},t)d\tau d\tau'$$
$$=\iint_{-\infty}^{\infty}\Psi^*(\mathbf{r}',t)[-i\hbar\nabla'\delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r})]\Psi(\mathbf{r},t)d\tau d\tau'$$

$$=\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^*(\mathrm{r},t)(-\mathrm{i}\hbar\nabla)\Psi(\mathrm{r},t)\mathrm{d}\tau。$$

5－2　解　氢原子基态$\psi_{10}=(\pi a_0^3)^{-\frac{1}{2}}\mathrm{e}^{-r/a_0}$。一维线性谐振子基态$\psi_0=(\alpha/\sqrt{\pi})^{\frac{1}{2}}\mathrm{e}^{-\alpha^2x^2/2}$。

氢原子　$\overline{r}=\int\Psi_{10}^*r\Psi_{10}\mathrm{d}\tau=(\pi a_0^3)^{-1}\int\mathrm{e}^{-2r/a_0}r^3\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi\mathrm{d}r$

$$=4a_0^{-3}\int_0^{\infty}r^3\mathrm{e}^{-2r/a_0}\mathrm{d}r=3a_0/2$$

r²sinθ drdφdθ
dΩ = sinθ dθ dφ

$$\overline{U}=\int\psi_{10}^*\left(-\frac{\mathrm{e}^2}{r}\right)\psi_{10}\mathrm{d}\tau$$

$$=-\frac{\mathrm{e}^2}{\pi a_0^3}\int\mathrm{e}^{-2r/a_0}r\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi\mathrm{d}r$$

$$=-\frac{4\mathrm{e}^2}{a_0^3}\int_0^{\infty}r\mathrm{e}^{-2r/a_0}\mathrm{d}r=-\mathrm{e}^2/a_0$$

谐振子　$\overline{x}=\int_{-\infty}^{\infty}\psi_0^*x\psi_0\mathrm{d}x=\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}x\mathrm{e}^{-\alpha^2x^2}\mathrm{d}x=0$

$$\overline{P}=\int_{-\infty}^{\infty}\psi_0^*\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)\psi_0\mathrm{d}x=\frac{\mathrm{i}\hbar\alpha^3}{\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}x\mathrm{e}^{-\alpha^2x^2}\mathrm{d}x$$

$$=0。$$

5－3　解　$\overline{T}=\int\Psi^*\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\right)\Psi\mathrm{d}\tau$

$$=\int\Psi^*(\widehat{\mathrm{H}}-U)\Psi\mathrm{d}\tau=E-\overline{U}$$

而　$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^*(\mathrm{r}\cdot\mathrm{P})\Psi\mathrm{d}\tau$

$$=\frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^*[\mathbf{r}\cdot\mathbf{P},\hat{H}]\Psi d\tau$$

$$=-\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^*[\mathbf{r}\cdot\nabla,T+U]\Psi d\tau$$

$$=-\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^*[\mathbf{r}\cdot\nabla U+\frac{\hbar^2}{\mu}\nabla^2]\Psi d\tau$$

$$=-\overline{\mathbf{r}\cdot\nabla U}+2\overline{T}$$

而$\overline{\mathbf{r}\cdot\nabla U}=\overline{(-e^2/r)}=\overline{U}$，所以$\overline{U}+2\overline{T}=0$，从而

$$\overline{U}=2E,\quad \overline{T}=-E$$

5-4 解　本征值方程 $-e^{ix}\frac{d\psi}{dx}=\lambda\psi$，解方程得

$$\psi=Ce^{-\lambda\sin x}[\cos(\lambda\cos x)+i\sin(\lambda\cos x)]。$$

5-5 解　动量算符 $\hat{\mathbf{P}}=-i\hbar\nabla$。本征值方程

$$-i\hbar\left(\mathbf{i}\frac{\partial}{\partial x}+\mathbf{j}\frac{\partial}{\partial y}+\mathbf{k}\frac{\partial}{\partial z}\right)\Psi(x,y,z)$$

$$=\mathbf{P}\Psi(x,y,z)$$

令$\Psi(x,y,z)=\psi_1(x)\psi_2(y)\psi_3(z)$，则$-i\hbar\frac{d}{dx}\psi_1(x)$

$=P_x\psi_1(x)$；$-i\hbar\frac{d}{dy}\psi_2(y)=P_y\psi_2(y)$；$-i\hbar\frac{d}{dz}\psi_3(z)$

$=P_z\psi_3(z)$。分别求解得$\psi_1(x)=C_1e^{iP_xx/\hbar}$，$\psi_2(y)$

$=C_2e^{iP_yy/\hbar}$，$\psi_3(z)=C_3e^{iP_zz/\hbar}$。所以

$$\Psi(x,y,z)=Ce^{i(P_xx+P_yy+P_zz)/\hbar}=Ce^{i\mathbf{P}\cdot\mathbf{r}/\hbar}。$$

5-6 解　$\hat{P}+x=-i\hbar\frac{d}{dx}+x$，本征值方程

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}+x\psi=\lambda\psi$$

解方程得$\psi=Ce^{\mathrm{i}x(\lambda-x/2)/\hbar}$，本征值为 λ。λ 为任意常数。

$$(\hat{P}+x)^2\psi=(\hat{P}+x)\lambda\psi=\lambda^2\psi$$

所以$(\hat{P}+x)^2$的本征值为λ^2。

5-7 解 (1) $\hat{L}=\mathbf{r}\times\mathbf{P}=-\mathrm{i}\hbar\mathbf{r}\times\nabla$

线性性：$\hat{L}(\alpha\psi_1+\beta\psi_2)=-\mathrm{i}\hbar\mathbf{r}\times\nabla(\alpha\psi_1+\beta\psi_2)$

$$=\alpha\hat{L}\psi_1+\beta\hat{L}\psi_2$$

厄米性：$\int\psi^*\hat{L}\psi\mathrm{d}\tau=-\mathrm{i}\hbar\int\psi^*\mathbf{r}\times\nabla\psi\mathrm{d}\tau$，其中

$$\int\psi^*\hat{L}_x\psi\mathrm{d}\tau$$

$$=-\mathrm{i}\hbar\int\psi^*(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y})\psi\mathrm{d}\tau$$

$$=-\mathrm{i}\hbar\{\int\psi^*y\mathrm{d}\psi\mathrm{d}x\mathrm{d}y-\int\psi^*z\mathrm{d}\psi\mathrm{d}x\mathrm{d}z\}$$

$$=-\mathrm{i}\hbar\{\int[y\psi^*\psi\Big|_{-\infty}^{\infty}-\int\psi y\mathrm{d}\psi^*]\mathrm{d}x\mathrm{d}y-\int[z\psi^*\psi\Big|_{-\infty}^{\infty}-\int\psi z\mathrm{d}\psi^*]\mathrm{d}x\mathrm{d}z\}$$

$$=-\mathrm{i}\hbar\left[-\int y\frac{\mathrm{d}\psi^*}{\mathrm{d}z}\mathrm{d}\tau+\int z\frac{\mathrm{d}\psi^*}{\mathrm{d}y}\right]\mathrm{d}\tau$$

$$=\int\left[-\mathrm{i}\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right)\psi\right]^*\psi\mathrm{d}\tau$$

$$=\int(\hat{L}_x\psi)^*\psi\mathrm{d}\tau$$

同理$\int\psi^*\hat{L}_y\psi d\tau=\int(\hat{L}_y\psi)^*\psi d\tau$，$\int\psi^*\hat{L}_z\psi d\tau=\int(\hat{L}_z\psi)^*\psi d\tau$。

所以$\int\psi^*\hat{L}\psi d\tau=\int\psi(\hat{L}\psi)^*\psi d\tau$。故$\hat{L}$是线性厄米算符。

（2）线性性：$x\hat{P}_x(\alpha\psi_1+\beta\psi_2)=\alpha x\hat{P}_x\psi_1+\beta x\hat{P}_x\psi_2$ 。

厄米性：$\int\psi^*x\hat{P}_x\psi dx=-i\hbar\int\psi^*xd\psi$

$$=-i\hbar[\psi^*x\psi\Big|_{-\infty}^{\infty}-\int\psi d(x\psi)^*]$$

$$=i\hbar\int\psi^*\psi dx+\int(x\hat{P}_x\psi)^*\psi dx$$

$$\neq\int(x\hat{P}_x\psi)^*\psi dx$$

所以，$x\hat{P}_x$是线性算符，但不是厄米算符。

5-8 证 设ψ_i为$\hat{Q}$的本征函数，即$\hat{Q}\psi_i=q_i\psi_i$。$\hat{Q}$是厄米算符，q_i是本征值。

$$\int\psi_i^*\hat{Q}\psi_j d\tau=q_j\int\psi_i^*\psi_j d\tau$$

$$=\int(\hat{Q}\psi_i)^*\psi_j d\tau=q_i\int\psi_i^*\psi_j d\tau$$

所以 $(q_i-q_j)\int\psi_i^*\psi_j d\tau=0$。由于$q_i-q_j\neq0$，所以$\int\psi_i^*\psi_j d\tau=0$，即$\psi_i$与$\psi_j$正交。当有简并时，对一个本征值有多个本征函数。不同本征值的态是正交的。但本征值相同的态不一定正交。有简并时的波函数用ψ_{im}表示，一组完整的ψ_{im}可以构成另一组ψ_{il}，即$\psi_{il}=\sum_m C_m\psi_{im}$，只要适当选取系数$C_m$，就可使得$\psi_{il}$在不同的$l$之间是两两正交的。

5-9 证 $[x,\hat{P}_x]\psi = -i\hbar[x\frac{d\psi}{dx}-\frac{d}{dx}(x\psi)] = i\hbar\psi$。所以

$$[x,\hat{P}_x]=i\hbar$$

$$\begin{aligned}[\hat{L}_x,\hat{L}_y] &= (yP_z - zP_y)(zP_x - xP_z) \\ &\quad -(zP_x - xP_z)(yP_z - zP_y) \\ &= yP_z zP_x - zP_x yP_z + zP_y xP_z - xP_z zP_y \\ &= y(zP_z - i\hbar)P_x - zP_x yP_z + zP_y xP_z \\ &\quad - x(zP_z - i\hbar)P_y \\ &= i\hbar(xP_y - yP_x) = i\hbar\hat{L}_z\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}&[\hat{L}^2,\hat{L}_x] \\ &= [\hat{\mathbf{L}}\cdot\hat{\mathbf{L}},\hat{L}_x] = \hat{\mathbf{L}}\cdot[\hat{\mathbf{L}},\hat{L}_x]+[\hat{\mathbf{L}},\hat{\mathbf{L}}_x]\cdot\hat{\mathbf{L}} \\ &= \hat{L}_y[\hat{L}_y,\hat{L}_x]+\hat{L}_z[\hat{L}_z,\hat{L}_x]+[\hat{L}_y,\hat{L}_x]\hat{L}_y \\ &\quad +[\hat{L}_z,\hat{L}_x]\hat{L}_z \\ &= -i\hbar\hat{L}_y\hat{L}_z + i\hbar\hat{L}_z\hat{L}_y - i\hbar\hat{L}_z\hat{L}_y + i\hbar\hat{L}_y\hat{L}_z = 0\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}[y,\hat{P}_x] &= -i\hbar\left[y\frac{d}{dx}-\frac{d}{dx}y\right] \\ &= -i\hbar\left(y\frac{d}{dx}-y\frac{d}{dx}-\frac{dy}{dx}\right) = 0\end{aligned}$$

5-10 解 设第一个和第二个电子的定位区域的线度分别为r_1和r_2。由测不准关系，电子的动量为$P_1\sim\frac{\hbar}{r_1}$，$P_2\sim\frac{\hbar}{r_2}$。

所以动能的数量级为$\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{1}{r_1^2}+\frac{1}{r_2^2}\right)$。

电子与电荷为Ze的核之间的相互作用能为$-Ze^2\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)$。而电子之间的相互作用能大致为$\frac{e^2}{r_1+r_2}$。则总能量约为

$$E=\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{1}{r_1^2}+\frac{1}{r_2^2}\right)-Ze^2\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)+\frac{e^2}{r_1+r_2}$$

当$r_1=r_2=\hbar^2/[\mu e^2(Z-1/4)]$时，总能量有极小值。故基态能量为$E\sim(Z-1/4)\mu e^4/\hbar^2$。

5-11 解 $\Delta x=x-\overline{x}=x=a$，$\Delta P=P-\overline{P}=P$,所以

$$\Delta x\Delta P=xP\sim\hbar/2,\ P\sim\hbar/2x=\hbar/2a。$$

则零点能$E=P^2/2\mu\sim\hbar^2/8\mu a$。

5-12 证 设ψ_n是$\hat{F}$的本征函数，即$\hat{F}\psi_n=f_n\psi_n$，当f_n无简并时

$$\hat{F}\hat{G}\psi_n=\hat{G}\hat{F}\psi_n=\hat{G}f_n\psi_n=f_n\hat{G}\psi_n。$$

即$\hat{G}\psi_n$也是$\hat{F}$的本征函数，因此$\hat{G}\psi_n$与ψ_n只差一常数，即$\hat{G}\psi_n=g_n\psi_n$。故ψ_n也是$\hat{G}$的本征函数。所以$\hat{F}$与$\hat{G}$有共同本征函数。

在有简并的情况下，$\hat{F}$的本征函数为ψ_{nm}，同样$\hat{G}\psi_{nm}$也是$\hat{F}$的本征函数，因此$\hat{G}\psi_{nm}=\sum_i g_{im}\psi_{ni}$。其中$g_{im}=\int\psi_{ni}^*\hat{G}\psi_{nm}\mathrm{d}\tau$。如令$\phi=\sum_m C_m\psi_{nm}$，可以证明，只要适当选取$C_m$，则$\phi$即是$\hat{G}$的本征函数。因此，$\hat{G}$与$\hat{F}$有共同

的本征函数组。

5-13 证　由对易关系 $[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x$ 得

$$\hat{L}_x = (\hat{L}_y\hat{L}_z - \hat{L}_z\hat{L}_y)/i\hbar$$

则
$$\overline{L_x} = \int Y_{lm}^* \hat{L}_x Y_{lm} d\Omega$$

$$= \frac{1}{i\hbar}\left[\int Y_{lm}^* \hat{L}_y\hat{L}_z Y_{lm} d\Omega - \int Y_{lm}^* \hat{L}_z\hat{L}_y Y_{lm} d\Omega\right]$$

$$= \frac{1}{i\hbar}\left[m\hbar\int Y_{lm}^* \hat{L}_y Y_{lm} d\Omega - m\hbar\int Y_{lm}^* \hat{L}_y Y_{lm} d\Omega\right]$$

$$= 0$$

而由对易关系 $[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y$ 可证 $\overline{L_y} = 0$。

5-14 证　由题有 $i\hbar\frac{d\overline{\hat{Q}}}{dt} = \overline{[\hat{Q}, \hat{H}]}$，两边取绝对值

得 $\left|\overline{[\hat{Q}, \hat{H}]}\right| = \hbar\frac{d\overline{\hat{Q}}}{dt}$。又由测不准关系 $\Delta E\Delta Q \geqslant \frac{1}{2}\left|\overline{[\hat{Q}, \hat{H}]}\right|$。所以 $\Delta E\Delta Q \geqslant \frac{\hbar}{2}\cdot\frac{d\overline{\hat{Q}}}{dt}$。令 $\Delta t = \Delta Q/\frac{d\overline{\hat{Q}}}{dt}$，则 $\Delta t\Delta E \geqslant \hbar/2$。$\Delta t$ 是体系演变本身的特征时间。

5-15 解　$\hat{\mathbf{r}}$ 在坐标表象中为 $\langle x|\hat{\mathbf{r}}|x'\rangle = \mathbf{r}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$。在动量表象为

$$\langle p|\hat{\mathbf{r}}|p'\rangle$$

$$=\iint \langle p|x\rangle\langle x|\hat{\mathbf{r}}|x'\rangle\langle x'|p'\rangle d\tau d\tau'$$

$$=(2\pi\hbar)^{-3}\iint e^{-i\mathbf{P}\cdot\mathbf{r}/\hbar}\,\mathbf{r}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')e^{i\mathbf{P}'\cdot\mathbf{r}'/\hbar}\,d\tau d\tau'$$

$$=(2\pi\hbar)^{-3}\int \mathbf{r}\,e^{i(\mathbf{P}'-\mathbf{P})\cdot\mathbf{r}/\hbar}d\tau$$

$$=-i\hbar\nabla_{p'}\left[(2\pi\hbar)^{-3}\int e^{i(\mathbf{P}'-\mathbf{P})\cdot\mathbf{r}/\hbar}d\tau\right]$$

$$=-i\hbar\nabla_{p'}\delta(\mathbf{P}'-\mathbf{P})。$$

5-16 证　利用$\hat{H}$算符的厄米性

$$\frac{\partial}{\partial\lambda}\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle$$

$$=\frac{\partial\langle\psi|}{\partial\lambda}\hat{H}|\psi\rangle+\langle\psi|\hat{H}\frac{\partial|\psi\rangle}{\partial\lambda}+\langle\psi|\frac{\partial\hat{H}}{\partial\lambda}|\psi\rangle$$

$$=E\frac{\partial}{\partial\lambda}\langle\psi|\psi\rangle+\langle\psi|\frac{\partial\hat{H}}{\partial\lambda}|\psi\rangle$$

$$=\langle\psi|\frac{\partial\hat{H}}{\partial\lambda}|\psi\rangle。$$

第　六　章

6-1 解　在z轴上的平均值为$\hbar/2$，则在z'轴上的平均值为$\overline{S_{z'}}=\frac{\hbar}{2}\cos\theta$。设$\hat{S}_{z'}$的波函数为$\chi'$，将$\chi'$用$\chi_{1/2}$和$\chi_{-1/2}$展开

$$\chi'=C_1\chi_{1/2}+C_2\chi_{-1/2}$$

由归一化条件$C_1^2+C_2^2=1$，及$\overline{S_{z'}}=\frac{\hbar}{2}C_1^2-\frac{\hbar}{2}C_2^2=\frac{\hbar}{2}\cos\theta$

可解得$C_1^2=\cos^2(\theta/2)$，$C_2^2=\sin^2(\theta/2)$。C_1^2为沿z'轴自旋取$\hbar/2$的几率，C_2^2为取$-\hbar/2$的几率。

6-2 证 由(6-4)式有$\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z-\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y=2i\sigma_x$，用$\hat{\sigma}_y$分别进行左乘和右乘得

$$\hat{\sigma}_z-\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y=2i\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x \quad 和 \quad \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y-\hat{\sigma}_z=2i\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y。$$

两式相加得 $\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y+\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x=0$。由$\hat{S}=\frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}$代入得$\hat{S}_x\hat{S}_y+\hat{S}_y\hat{S}_x=0$。而

$$\overline{(\Delta S_x)^2}\,\overline{(\Delta S_y)^2}\geqslant\frac{1}{4}\left|\overline{[\hat{S}_x,\hat{S}_y]}\right|^2=\frac{1}{4}\left|\overline{2i\hat{S}_z}\right|^2=\frac{\hbar^2}{4}$$

6-3 解 已知$\hat{\sigma}_z=\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$，令$\hat{\sigma}_x=\begin{pmatrix}a&b\\c&d\end{pmatrix}$，利用$\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x=-\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_z$得$\begin{pmatrix}a&b\\-c&-d\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-a&b\\-c&d\end{pmatrix}$。所以$a=d=0$。根据$\hat{\sigma}_x^+=\hat{\sigma}_x$可得$c=b^*$。又$\hat{\sigma}_x^2=\begin{pmatrix}0&b\\b^*&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0&b\\b^*&0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}|b|^2&0\\0&|b|^2\end{pmatrix}=1$。所以$|b|^2=1$，$b=e^{i\alpha}$。$\alpha$为一实数。

同理$\hat{\sigma}_y=\begin{pmatrix}0&e^{i\beta}\\e^{-i\beta}&0\end{pmatrix}$。再利用$\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y=-\sigma_y\sigma_x$得$|\alpha-\beta|=\frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}, \cdots$。习惯上取$\alpha=0$，$\beta=-\frac{\pi}{2}$。则得

$$\hat{\sigma}_x=\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix};\quad \hat{\sigma}_y=\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}。$$

6-4 解 令$\chi_{1/2}=\begin{pmatrix}a\\b\end{pmatrix}$，而$\hat{S}_z\chi_{1/2}=\frac{\hbar}{2}\chi_{1/2}$

$=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$。

又$\hat{S}_z\chi_{1/2}=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} a \\ -b \end{pmatrix}$，即$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} a \\ -b \end{pmatrix}$。

所以$b=0$，由归一化条件$(a^*, 0)\begin{pmatrix} a \\ 0 \end{pmatrix}=|a|^2=1$。取$a=1$，故

$\chi_{1/2}=\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$。同理可得$\chi_{-1/2}=\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$。

6-5 证 设二维矩阵A与$\hat{\sigma}$的三个分量均反对易，即$A\hat{\sigma}_x=-\hat{\sigma}_x A$，$A\hat{\sigma}_y=-\hat{\sigma}_y A$，$A\hat{\sigma}_z=-\hat{\sigma}_z A$。以$\hat{\sigma}_y$右乘以第一式得$A\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y=-\hat{\sigma}_x A\hat{\sigma}_y$，利用$\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y=\mathrm{i}\hat{\sigma}_z$和第二、第三式得$\mathrm{i}A\hat{\sigma}_z=-\hat{\sigma}_x A\hat{\sigma}_y=\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y A=\mathrm{i}\hat{\sigma}_z A=-\mathrm{i}A\hat{\sigma}_z$。

所以$A=-A$，故$A=0$，即A不存在。

6-6 解 在$\hat{S}_z$表象中，$\hat{S}_y=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -\mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 0 \end{pmatrix}$。设$\hat{S}_y$的本征函数为$\chi_{y1/2}=\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$，满足本征值方程

$\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -\mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$，相当于$a+\mathrm{i}b=0$，$\mathrm{i}a-b=0$，所以$\chi_{y1/2}=a\begin{pmatrix} 1 \\ \mathrm{i} \end{pmatrix}$，归一化得$\chi_{y1/2}=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ \mathrm{i} \end{pmatrix}$。

同理$\chi_{y-1/2}=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} \mathrm{i} \\ 1 \end{pmatrix}$。

6-7 解 在$\hat{S}_z$表象中，$\hat{S}_x$的本征函数为$\chi_{x1/2}$

$= \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}$及$\chi_{x-1/2} = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix}$，相应的本征值为$\pm\frac{\hbar}{2}$。

测得平均值为$(1\quad 0)\hat{S}_x\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} = 0$。测得$\pm\frac{\hbar}{2}$的几率分别为$w_+ = \left|\frac{1}{\sqrt{2}}(1\quad 1)\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\right|^2 = 1/2$，$w_- = \left|\frac{1}{\sqrt{2}}(1\ -1)\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\right|^2 = 1/2$。

6-8 解 费米子系统波函数应为交换反对称的，故此系统所有可能的波函数为

$$\psi_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) - \psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)]$$

$$\psi_{13} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_3(\mathbf{r}_2) - \psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_3(\mathbf{r}_1)]$$

$$\psi_{23} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_2(\mathbf{r}_1)\psi_3(\mathbf{r}_2) - \psi_2(\mathbf{r}_2)\psi_3(\mathbf{r}_1)]。$$

6-9 解 在势$U(r) = -\frac{B}{r} + \frac{A}{r^2}$下的定态径向方程

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right) + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E + \frac{B}{r} - \frac{A}{r^2}\right) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]R = 0$$

令$B = \mathrm{e}^2$，$\frac{2\mu A}{\hbar^2} + l(l+1) = l'(l'+1)$，则上式变成普通氢原子的径向方程，能级为$E_n = -\mu\mathrm{e}^4/(2\hbar^2 n^2)$。其中$n = n_r + l' + 1$。而$l'$可由$\frac{2\mu A}{\hbar^2} + l(l+1) = l'(l'+1)$解出，因此

$$E = -\frac{\mu B^2}{2\hbar^2}(n_r + 1 + l')^{-2}$$

$$= -\frac{2\mu B^2}{\hbar^2}[2n_r + 1 + \sqrt{(2l+1)^2 + 8\mu A/\hbar^2}]^{-2}。$$

6-10 **解** 对壳层固定的一个 p 电子 $m = 0, \pm 1$，$s = \pm 1/2$。因此有 $2 \times 3 = 6$ 个态。则对不同壳层的两个 p 电子有 $6 \times 6 = 36$ 个态。

对同壳层的 p 电子，由于要考虑泡利原理的限制，故只有 $5 + 4 + 3 + 2 + 1 = 15$ 个态。

6-11 **解** Au的电子壳层结构为

$$1s^2 2s^2 2p^6 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^{14} 5d^{10} 6s^1。$$

第　七　章

7-1 证 在一级近似下，由归一化条件

$$\int \psi^* \psi \mathrm{d}\tau = \int (\psi^{(0)} + \lambda\psi^{(1)})^* (\psi^{(0)} + \lambda\psi^{(1)}) \mathrm{d}\tau$$

$$= 1 + \lambda\left(\int \psi^{(0)*}\psi^{(1)} \mathrm{d}\tau + \int \psi^{(1)*}\psi^{(0)} \mathrm{d}\tau\right) + 0(\lambda^2)$$

即要求 $\int \psi^{(0)*}\psi^{(1)} \mathrm{d}\tau + \int \psi^{(1)*}\psi^{(0)} \mathrm{d}\tau = 0$

将 $\psi^{(0)} = \psi_k^{(0)}$ 和 $\psi^{(1)} = \sum\limits_n a_n^{(1)} \psi_n^{(0)}$ 代入得 $a_k^{(1)} + a_k^{(1)*} = 0$。所以 $a_k^{(1)}$ 为纯虚数。令 $a_k^{(1)} = \mathrm{i}\gamma$（$\gamma$ 为实数），则

$$\psi_k = \psi_k^{(0)} + \lambda \mathrm{i}\gamma \psi_k^{(0)} + \lambda \sum_n{}' a_n^{(1)} \psi_n^{(0)} + 0(\lambda^2)$$

$$\approx e^{i\lambda\gamma}\left[\psi_k^{(0)}+\lambda\sum_n{}'a_n^{(1)}\psi_n^{(0)}\right]+0(\lambda^2)$$

$e^{i\lambda\gamma}$是一个无关紧要的相因子，可以略去，故取$\gamma=0$，即 $a_k^{(1)}=0$。

在二级近似下，由归一化条件

$$\int\psi_k^{(0)*}\psi^{(2)}d\tau+\int\psi^{(2)*}\psi_k^{(0)}d\tau+\int\psi^{(1)*}\psi^{(1)}d\tau=0$$

即 $a_k^{(2)}+a_k^{(2)*}+\sum_{mn}{}'a_m^{(1)*}a_n^{(1)}\delta_{mn}=0$。故$a_k^{(2)}$可取实数（否则产生一个不关紧要的相因子），因此

$$a_k^{(2)}=a_k^{(2)*}=-\frac{1}{2}\sum_n{}'|a_n^{(1)}|^2$$

$$=-\frac{1}{2}\sum_n{}'\frac{|h_{nk}|^2}{(E_k^{(0)}-E_n^{(0)})^2}。$$

7-2 解 将加上电场产生的势能作为微扰，即 $h=qx\varepsilon$。则$E^{(1)}=\int\psi_0^{(0)*}q\varepsilon x\psi_0^{(0)}dx=0$。而

$$E^{(2)}=\sum_n{}'|h_{n0}|^2/(E_0^{(0)}-E_n^{(0)})$$

$$=-\frac{q^2\varepsilon^2}{\hbar\omega}\sum_{n=1}^{\infty}\left|\int\psi_0^{(0)}x\psi_n^{(0)}dx\right|^2/n$$

$$=-q^2\varepsilon^2/(2\alpha^2\hbar\omega)$$

$$=-q^2\varepsilon^2/(2K)\qquad(\alpha=\sqrt{\mu\omega/\hbar})$$

其中利用了厄米多项式的正交性及递推关系

$$x\psi_n^{(0)}=\left[\sqrt{\frac{n}{2}}\ \psi_{n-1}^{(0)}+\sqrt{\frac{n+1}{2}}\ \psi_{n+1}^{(0)}\right]\Big/a。$$

7－3 解 在球内势能为 $-Ze^2\left(\frac{3}{2}-\frac{r^2}{2R^2}\right)\Big/R$，因此微扰势能为

$$h=\begin{cases}-Ze^2(3-r/R^2)/(2R)+Ze^2/r & r<R\\ 0 & r>R\end{cases}$$

故基态的一级能量修正为

$$E^{(1)}=\int\psi_{100}^{(0)*}h\psi_{100}^{(0)}\mathrm{d}\tau$$

$$=\frac{4Ze^2}{a^3}\int_0^R r^2\left[-\frac{3R^2-r^2}{2R^3}+\frac{1}{r}\right]\mathrm{e}^{-2r/a}\mathrm{d}r$$

注意到，$R\sim10^{-12}$cm，$a=0.59\times10^{-8}$cm，所以$\frac{2r}{a}\sim\frac{2R}{a}=\frac{2\times10^{-12}}{0.59\times10^{-8}}\sim10^{-4}$，故$\mathrm{e}^{-2r/a}\sim1$。因此近似有

$$E^{(1)}=\frac{4Ze^2}{a^3}\int_0^R r^2\left(\frac{1}{r}-\frac{3R^2-r^2}{2R^3}\right)\mathrm{d}r=\frac{2Ze^2R^2}{5a^3}。$$

7－4 解 设两氢原子核间的距离为R，并取两原子核的连线为z轴。第一个原子A中的电子坐标为(x_1,y_1,z_1)，第二个原子B中电子的坐标为(x_2,y_2,z_2)。则两原子间的相互作用能为

$$h=e^2\left(\frac{1}{R}+\frac{1}{r_{12}}-\frac{1}{r_{A2}}-\frac{1}{r_{B1}}\right)$$

其中$r_{12}=[(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2+(z_1-z_2)^2]^{1/2}$；$r_{A2}=[x_2^2+y_2^2+(R+z_2)^2]^{1/2}$，$r_{B1}=[x_1^2+y_1^2+(z_1-R)^2]^{1/2}$。

由于$R \gg x_1, x_2, y_1, y_2, z_1, z_2$，利用公式$(1+\varepsilon)^{-1/2} \approx 1 - \varepsilon/2$，$(\varepsilon \ll 1)$得

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{R}\left[1 - \frac{(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2-(z_1-z_2)^2-2R(z_1-z_2)}{2R^2}\right]$$

$$\frac{1}{r_{A2}} = \frac{1}{R}\left[1 - \frac{x_2^2+y_2^2-z_2^2+2Rz_2}{2R^2}\right]$$

$$\frac{1}{r_{B1}} = \frac{1}{R}\left[1 - \frac{x_1^2+y_1^2-z_1^2-2Rz_1}{2R^2}\right]$$

因此$h = \frac{e^2}{R^3}[x_1x_2+y_1y_2-2z_1z_2]$，设系统波函数为

$$\psi(1,2) = \psi_A(1)\psi_B(2)$$

一级微扰能量$E^{(1)} = \int \psi_n^*(1,2)h\psi_n(1,2)d\tau_1 d\tau_2 = 0$。二级微扰能量$E^{(2)} = \sum_n' |h_{n1}|^2/(E_1^0 - E_n^0)$。其中

$$h_{n1} = \int \psi_n^*(1,2)h\psi_1(1,2)d\tau_1 d\tau_2$$

$$= \frac{e^2}{R^3}\int \psi_n^*(1,2)[x_1x_2+y_1y_2-2z_1z_2]\psi_1(1,2)d\tau_1 d\tau_2$$

所以$E^{(2)} \propto 1/R^6$。则$F = -\frac{dE^{(2)}}{dR} \propto 1/R^7$

7-5 解　两电子间的排斥势能$U = e^2/r_{12} = e^2/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$。不考虑$U$时氦原子基态为$\psi_{100}(\mathbf{r}_1)\psi_{100}(\mathbf{r}_2)$，基态能量为$E^{(0)} = -Z^2e^2/a$。一级能量修正为

$$E^{(1)}=\int \psi_{100}^{*}(\mathbf{r}_1)\psi_{100}^{*}(\mathbf{r}_2)\frac{e^2}{r_{12}}\psi_{100}(\mathbf{r}_1)\psi_{100}(\mathbf{r}_2)d\tau_1 d\tau_2,$$

其中$\psi_{100}=(Z^3/\pi a^3)^{1/2}e^{-Zr/a}$是类氢原子基态，则

$$E^{(1)}=\left(\frac{Z^3 e}{\pi a^3}\right)^2\int\frac{1}{r_{12}}e^{-2Z(r_1+r_2)/a}$$

$$\cdot r_1^2\sin\theta_1 d\theta_1 d\varphi_1 dr_1\cdot r_2^2\sin\theta_2 d\theta_2 d\varphi_2 dr_2$$

$$=\left(\frac{Z^3 e}{\pi a^3}\right)^2\int\left[\int_0^{r_2}\frac{1}{r_2}e^{-2Zr/a}\cdot 4\pi r_1^2 dr_1\right.$$

$$\left.+\int_{r_2}^{\infty}\frac{1}{r_1}e^{-2Zr/a}\cdot 4\pi r_1^2 dr_1\right]d\tau_2$$

$$=\frac{4Z^4e^2}{a^4}\int_0^{\infty}\left[\frac{a}{Z}-(r_2+\frac{a}{Z})e^{-2Zr_2/a}\right]$$

$$\times r_2 e^{-2Zr_2/a}dr_2$$

$$=\frac{5Ze^2}{8a}$$

所以$E=E^{(0)}+E^{(1)}=(-Z^2+5Z/8)e^2/a$，对氦原子则$E=-11e^2/(4a)$。

7-6 解 设氢原子处于均匀磁场中，磁场沿z轴方向，则$A_x=-By/2$，$A_y=Bx/2$，$A_z=0$。则

$$\hat{H}=\frac{1}{2\mu}\left[\left(\hat{P}_x-\frac{eB}{2c}y\right)^2+\left(\hat{P}_y+\frac{eB}{2c}x\right)^2+\hat{P}_z^2\right]$$

$$+U(\mathbf{r})$$

$$=\frac{1}{2\mu}\left[\hat{P}^2+\frac{eB}{c}\hat{L}_z+\frac{e^2B^2}{4c^2}(x^2+y^2)\right]+U(\mathbf{r})$$

则微扰项为

$$\hat{h}=\frac{eB}{2\mu c}\hat{L}_z+\frac{e^2B^2}{8\mu c^2}(x^2+y^2)$$

$$=\frac{eB}{2\mu c}\hat{L}_z+\frac{e^2B^2}{8\mu c^2}r^2\sin^2\theta$$

$$E^{(1)}=\int\psi^*_{nlm}h\psi_{nlm}\mathrm{d}\tau$$

$$=\frac{eB\hbar m}{2\mu c}+\frac{e^2B^2}{8\mu c^2}\int R^2_{nl}r^4\mathrm{d}r\int Y^*_{lm}Y_{lm}\sin^3\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$$

$$=\frac{eB\hbar m}{2\mu c}+\frac{e^2B^2}{8\mu c}\overline{r^2}\cdot\overline{\sin^2\theta}$$

其中$\overline{r^2}=a^2n^2[5n^2+1-3l(l+1)]/2$；$\overline{\sin^2\theta}=1-\overline{\cos^2\theta}$ $=2(l^2+l+m^2-1)/(2l+3)(2l-1)$

故氢原子磁矩为

$$M=-\frac{\partial E^{(1)}}{\partial B}=-\frac{e\hbar m}{2\mu c}-\frac{eB}{4\mu c^2}\overline{r^2\sin^2\theta}\ 。$$

其中$-e\hbar m/(2\mu c)$是氢原子的永久磁矩，由电子的环绕电流产生。$-[eB/(4\mu c^2)]\overline{r^2\sin^2\theta}$为抗磁矩。

第　八　章

8-1 解　由热力学几率公式得$W=N!/[m!(N-m)!]$

$$\ln W=\ln N!-\ln m!-\ln(N-m)!$$

应用斯特林公式，并对m求导得

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}m}\ln W=\ln(N-m)-\ln m$$

令$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}m}\ln W=0$　得$m=N/2$。

8-2 解　由$M-B$分布$N_i=g_ie^{-\alpha-\beta E_i}$，把$E=0$，$\varepsilon$，$2\varepsilon$分别代入上式得$N_1=e^{-\alpha}$，$N_2=e^{-\alpha-\beta\varepsilon}$，$N_3=e^{-\alpha-2\beta\varepsilon}$。

令 $x=e^{-\beta\varepsilon}$，则由粒子数守恒和能量守恒得

$$N_1+N_1x+N_1x^2=3000$$

$$N_1 0+N_1\varepsilon x+2N_1\varepsilon x^2=3000\varepsilon$$

解上面方程得$x^2=1$。因为$e^{-\beta\varepsilon}>0$，所以取x的正值。从而得$N_1=N_2=N_3=1000$。

8-3 解 把每个分子看成自由粒子，动量为$\mathbf{P}=\hbar\mathbf{k}$。由驻波条件可得$P_x=\hbar k_x=2\pi\hbar/\lambda_x=n_x\pi\hbar/L$，同样$P_y=n_y\pi\hbar/L$，$P_z=n_z\pi\hbar/L$。$P_x$和$n_x$是一一对应的，且相邻的两个$n_x$之差为1。因此在$P_x$到$P_x+dP_x$内可能的$P_x$的数目为$dn_x=(L/\pi\hbar)dP_x$，同样$dn_y=(L/\pi\hbar)dP_y$，$dn_z=(L/\pi\hbar)dP_z$。由于量子态数只取正值，故实际结果应在上面的每式中再除2，则在$\mathbf{P}$到$\mathbf{P}+d\mathbf{P}$内自由粒子的量子态数为

$$\frac{1}{8}dn_xdn_ydn_z=(L/2\pi\hbar)^3dP_xdP_ydP_z$$

$$=(V/h^3)dP_xdP_ydP_z$$

在P到$P+dP$的球壳中的量子态数为$(4\pi V/h^3)P^2dP$，将$E=P^2/2\mu$代入得E到$E+dE$间的量子态数

$$\rho(E)dE=\frac{2\pi V}{h^3}(2\mu)^{3/2}\sqrt{E}dE$$

则态密度$\rho(E)=(2\pi V/h^3)(2\mu)^{3/2}\sqrt{E}$。由(8-20)式有

$$Z=\int_0^\infty\rho(E)e^{-E/kT}dE$$

$$=2\pi V(2\mu/h^2)^{3/2}\int_0^\infty\sqrt{E}e^{-E/kT}dE$$

令$E/kT=x^2$，则$\int_0^\infty\sqrt{E}e^{-E/kT}dE=(kT)^{3/2}\int_0^\infty 2x^2e^{-x^2}dx=\sqrt{\pi/4}(kT)^{3/2}$。所以$Z=V(2\pi\mu kT/h^2)^{3/2}$。

8-4 解　由上题所得Z及(8-19)式得

$$\mathrm{d}N = 4\sqrt{2}\,\pi N(2\pi kT)^{-3/2}\sqrt{E}\,\mathrm{e}^{-E/kT}\mathrm{d}E$$

平动粒子的动能为$E=\frac{1}{2}\mu v^2$，$\mathrm{d}E=\mu v\mathrm{d}v$，则

$$\mathrm{d}N = 4\pi N\left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2\mathrm{e}^{-\mu v^2/2kT}\mathrm{d}v$$

所以$f(v)=\frac{\mathrm{d}N}{N\mathrm{d}v}=4\pi(\mu/2\pi kT)^{3/2}v^2\mathrm{e}^{-\mu v^2/2kT}$ 即是麦克斯韦速率分布率。

8-5 证　$P=-N\frac{\partial\overline{E}}{\partial V}=-N\frac{\partial}{\partial V}\left(\sum_i N_iE_i/N\right)$

$$=-\sum_i N_i\frac{\partial E_i}{\partial V}$$

$$=-(N/Z)\sum_i g_i\mathrm{e}^{-E_i/kT}\frac{\partial E_i}{\partial V}$$

$$=(NkT/Z)\frac{\partial}{\partial V}\sum_i g_i\mathrm{e}^{-E_i/kT}$$

$$=(NkT/Z)\frac{\partial Z}{\partial V}=NkT\frac{\partial\ln Z}{\partial V}$$

对理想气体，由(8-3)题有$Z=V(2\pi\mu kT/h^2)^{3/2}$得

$PV=NkT$。

8-6 证　$E=\sum_i N_iE_i=(N/Z)\sum_i g_iE_i\mathrm{e}^{-E_i/kT}$

$$=(NkT^2/Z)\frac{\partial}{\partial T}\sum_i g_i\mathrm{e}^{-E_i/kT}$$

$$=(NkT/Z)\frac{\partial Z}{\partial T}=NkT^2\frac{\partial \ln Z}{\partial T}$$

对理想气体，由（8－3）题结果则得$E=\frac{3}{2}NkT$。

第　九　章

9－1　解　由F-D分布函数$f=1/(e^{(E_i-E_f)/kT}+1)$及自由电子态密度$2\rho(E)=4\pi V(2\mu/h^2)^{3/2}\sqrt{E}$，（见（8－3）题，其中乘2是考虑了电子的自旋）。则在E到$E+dE$间的电子数为

$$dN=4\pi V\left(\frac{2\mu}{h^2}\right)^{3/2}\frac{\sqrt{E}dE}{e^{(E_i-E_f)/kT}+1}$$

在非相对论的情况下，$E=\frac{1}{2}\mu v^2$。则

$$dN=8\pi V\left(\frac{\mu}{h}\right)^3\frac{v^2dv}{e^{\left(\frac{1}{2}\mu v^2-E_f\right)/kT}+1}。$$

9－2　解　在$T=0$K时，$F-D$分布为

$$dN=4\pi V(2\mu/h^2)^{3/2}\sqrt{E}dE\qquad(E<E_f^0)$$

把$E=\frac{1}{2}\mu v^2$代入上式得

$$dN=8\pi V(\mu/h)^3v^2dv$$

能量从零到E_f^0对应的速率为$0-v_{max}$，则平均速率为

$$\bar{v}=\frac{\int vdN}{\int dN}=\frac{\int_0^{v_{max}}v^3dv}{\int_0^{v_{max}}v^2dv}=\frac{3}{4}v_{max}$$

对于$E_f^0 = 5\text{eV}$，$\overline{v} = \frac{3}{4}v_{max} = \frac{3}{4}(2E_f^0/\mu)^{1/2} = 9.9 \times 10^5 \text{ms}^{-1}$。

9-3 解 设电子均匀分布。单位时间速度在v到$v + dv$范围内的射在单位面积的电子数为

$$d\Gamma = \frac{v_x}{V} dN$$

$$dN = \frac{1}{e^{(\frac{1}{2}\mu v^2 - E_f)/kT} + 1} \cdot \frac{V dP_x dP_y dP_z}{h^3}$$

其中$(V/h^3)dP_x dP_y dP_z$是在P到P+dP内的量子态数（见习题（8-3）），由于$\frac{1}{2}\mu v_{0x}^2 - E_f \gg kT$，所以$e^{(\frac{1}{2}\mu v_{0x}^2 - E_f)/kT} \gg 1$。所以

$$dN = 2(\mu/h)^3 e^{-(\frac{1}{2}\mu v^2 - E_f)/kT} dv_x dv_y dv_z$$

则在单位时间内，从金属表面飞出的电子数为

$$\Gamma_{v > v_{0x}} = \frac{2\mu^3}{h^3} e^{E_f/kT} \int_{v_{0x}}^{\infty} e^{-\frac{\mu v_x^2}{2kT}} v_x dv_x \iint_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\mu(v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} dv_y dv_z$$

$$= \frac{\mu (kT)^2}{2\pi^2 \hbar^3} e^{-(\frac{1}{2}\mu v_{0x}^2 - E_f)/kT}。$$

9－4 证 $E=\hbar\omega=\hbar ck=\hbar c\cdot(2\pi/L)\sqrt{n_x^2+n_y^2+n_z^2}$ $=A/V^{1/3}$，其中$A=hc\sqrt{n_x^2+n_y^2+n_z^2}$，$V^{1/3}=L$。而$\frac{\partial E}{\partial V}=-E/(3V)$。所以

$$P=-\sum_i N_i\frac{\partial E_i}{\partial V}=(1/3V)\sum_i N_iE_i$$

$$=U/(3V)=u/(3V)。$$

9－5 解 在固体空腔内的黑体辐射可用光子来描述。当与外界在能量交换上达到平衡时，其中光子满足B-E分布，则空腔内光子的能量在E到$E+\mathrm{d}E$内的光子数为

$$\mathrm{d}N=f(E)\rho(E)\mathrm{d}E=\frac{\rho(E)\mathrm{d}E}{\mathrm{e}^{E/kT}-1}$$

由于光子系统中光子数不守恒，即$\sum_i N_i=N$不存在，故由该条件引入的常数α也不存在。$\rho(E)\mathrm{d}E$是光子的量子态数，由$E=h\nu$代入上式得

$$\mathrm{d}N=\frac{\rho(\nu)\mathrm{d}\nu}{\mathrm{e}^{h\nu/kT}-1}$$

其中$\rho(\nu)\mathrm{d}\nu=\rho(E)\mathrm{d}E=(8\pi V/c^3)\nu^2\mathrm{d}\nu$，（见题1－4或8－3）。则

$$\mathrm{d}N=\frac{8\pi V}{c^3}\cdot\frac{\nu^2\mathrm{d}\nu}{\mathrm{e}^{h\nu/kT}-1}$$

在频率ν到$\nu+\mathrm{d}\nu$范围内的能量为$h\nu\mathrm{d}N$，所以

$$\mathrm{e}(\nu,T)=h\nu\cdot\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}\nu}=\frac{8\pi V}{c^3}\cdot\frac{h\nu^3}{\mathrm{e}^{h\nu/kT}-1}。$$

9－6 解　在体积V内，准粒子的动量在P到$P+\mathrm{d}P$范围内的量子态数为$4\pi VP^2\mathrm{d}P/h^3=4\pi Vk^2\mathrm{d}k/(2\pi)^3$（见习题8－3），用色散关系$\omega=Ak^2$代入得频率在$\omega$到$\omega+\mathrm{d}\omega$范围内的量子态数为$\rho(\omega)\mathrm{d}\omega=V\omega^{1/2}\mathrm{d}\omega/(4\pi^2A^{3/2})$，（$\omega<\omega_c$），$\omega_c$是最高频率。按$B$-$E$分布，（由于准粒子总数不守恒，所以$\alpha=0$），每一量子态中的平均粒子数为$f(\omega)=1/(e^{\hbar\omega/kT}-1)$。所以在0到$\omega_c$内准粒子的能量为

$$U=\int_0^{\omega_c}\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT}-1}\rho(\omega)\mathrm{d}\omega$$

$$=\frac{V}{4\pi^2A^{3/2}}\int_0^{\omega_c}\frac{\hbar\omega^{3/2}\mathrm{d}\omega}{e^{\hbar\omega/kT}-1}$$

令$x=\hbar\omega/kT$，当温度较低时，$x_c=\dfrac{\hbar\omega_c}{kT}\to\infty$。

则
$$U=\frac{V\hbar}{4\pi^2A^{3/2}}\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^{5/2}\int_0^{\infty}\frac{x^{3/2}\mathrm{d}x}{e^x-1}$$

$$=\text{常数}\times T^{5/2}$$

因而　$C_v=\left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_v=\text{常数}\times T^{3/2}\sim T^{3/2}$。

第　十　章

10－1 解：（1）为复式晶格；（2）长方晶胞可取面心结构；（3）原胞为菱形；（4）基元均取db-qp型。

10－2 解：（1）格点位矢为$\mathbf{R}_n=n_1\mathbf{i}+n_2\mathbf{j}+n_3\mathbf{k}$，则$n_i$全为偶数的格点形成边长为2的简立方。若$n_1=n_2=n_3$，则$\mathbf{R}_1=\mathbf{i}+\mathbf{j}+\mathbf{k}$，位于简立方的体心位置，该点沿三晶轴向平移2的整数倍就得到n_i全为奇数的格点，这些点都处于上述一系列简立方的体心位置。因此最终构成体心立方晶

格。

（2）若n_i全为偶数，显然和亦为偶数，并构成简立方晶格。此外n_i不全为偶数而和为偶数的格点，如110、101、011显然处于这些简立方的面心位置，而其它的n_i不全为偶数但和为偶数的格点又都可通过这三点沿坐标轴平移2的整数倍得到，因此最终构成面心立方晶格。

10-3 证明：体心立方晶格原胞的基矢分别为 $\mathbf{a}$

$= \frac{a}{2}(\mathbf{i}+\mathbf{j}+\mathbf{k})$, $\mathbf{b}=\frac{a}{2}(\mathbf{i}+\mathbf{j}-\mathbf{k})$, $\mathbf{c}=\frac{a}{2}(-\mathbf{i}+\mathbf{j}-\mathbf{k})$,

体积为

$$
\begin{aligned}
V &= \mathbf{a}\cdot(\mathbf{b}\times\mathbf{c}) \\
&= \frac{a^3}{8}\{(\mathbf{i}+\mathbf{j}+\mathbf{k})\cdot[(\mathbf{i}+\mathbf{j}-\mathbf{k})\times(-\mathbf{i}+\mathbf{j}-\mathbf{k})]\} \\
&= \frac{a^3}{8}\{(\mathbf{i}+\mathbf{j}+\mathbf{k})\cdot(2\mathbf{j}+2\mathbf{k})\} = \frac{a^3}{2}
\end{aligned}
$$

面心立方晶格原胞基矢分别为 $\mathbf{a}=\frac{a}{2}(-\mathbf{i}+\mathbf{k})$，$\mathbf{b}$

$= \frac{a}{2}(\mathbf{j}+\mathbf{k})$，$\mathbf{c}=\frac{a}{2}(-\mathbf{i}+\mathbf{j})$，体积为

$$
\begin{aligned}
V &= \mathbf{a}\cdot(\mathbf{b}\times\mathbf{c}) = \frac{a^3}{8}\{(-\mathbf{i}+\mathbf{k})\cdot[(\mathbf{j}+\mathbf{k})\times(-\mathbf{i}+\mathbf{j})]\} \\
&= \frac{a^3}{8}\{(-\mathbf{i}+\mathbf{k})\cdot(-\mathbf{i}-\mathbf{j}+\mathbf{k})\} = \frac{a^3}{4}。
\end{aligned}
$$

10-4 解：由 $u(r) = -\frac{a}{r^n}+\frac{b}{r^m}$，$n=2$，$m=10$可得

$$a = r^2 \left[\frac{b}{r^{10}} - u(r)\right]$$

由 $\left.\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r}\right|_{r_0} = 0$ 得 $r_0^{m-n} = \frac{m}{n} \cdot \frac{b}{a}$，或$5b = ar_0^8$，将$-u(r_0)$ $= 4\mathrm{eV}$和$r_0 = 3\text{Å}$代入后得

$$b = \frac{-u(r_0)}{4} r_0^{10} = 5.90 \times 10^4 \mathrm{eV} \cdot \text{Å}^{10}$$

$$= 5.90 \times 10^{-96} \mathrm{eV} \cdot \mathrm{m}^{10}$$

$$a = r_0^2 \left[\frac{b}{r_0^{10}} - u(r_0)\right] = -\frac{5}{4} u(r_0) r_0^2$$

$$= 4.5 \times 10^{-19} \mathrm{eV} \cdot \mathrm{m}^2$$

10-5 证明：由 $U(r) = \frac{N}{2}\left(-\frac{\alpha}{r^n} + \frac{\beta}{r^m}\right)$ 及 $V = ANr^3$，

$$\frac{\partial U}{\partial V} = \frac{\partial U}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial V} = \frac{N}{2}\left(\frac{n\alpha}{r^{n+1}} - \frac{m\beta}{r^{m+1}}\right) \cdot \frac{1}{3NAr^2}$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{V_0} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{r_0}$$

$$= \frac{\partial V}{\partial r} \frac{\partial}{\partial r}\left\{\frac{1}{3NAr^2}\left[\frac{N}{2}\left(\frac{n\alpha}{r^{n+1}} - \frac{m\beta}{r^{m+1}}\right)\right]\right\}_{r_0}$$

$$= \frac{1}{9V_0^2} \frac{N}{2}\left[-\frac{n^2\alpha}{r_0^n} + \frac{m^2\beta}{r_0^m} - \frac{n\alpha}{r_0^n} + \frac{m\beta}{r_0^m}\right]$$

由 $\frac{n\alpha}{r_0^n}=\frac{m\beta}{r_0^m}$，得

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{V_0}=\frac{1}{9V_0^2}\frac{N}{2}\left[-\frac{n^2\alpha}{r_0^n}+\frac{m^2\beta}{r_0^m}\right]$$

$$=-\frac{mn}{9V_0^2}\cdot\frac{N}{2}\left[-\frac{\alpha}{r_0^n}+\frac{\beta}{r_0^m}\right]$$

$$=-\frac{mn}{9V_0^2}U_0=\frac{mn}{9V_0^2}(-U_0)$$

故 $$k=V_0\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{V_0}=|U_0|\frac{mn}{9V_0}$$

10-6 证明：由 $\left.\frac{\partial U}{\partial r}\right|_r=0$，由（10-5）式得

$$-\frac{mNB}{r_0^{m+1}}+\frac{N\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0^2}=0$$

即 $$r_0^{n-1}=\frac{4\pi\varepsilon_0 B}{\alpha e^2}m$$

上式可写为 $B=\frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 m}r_0^{n-1}$，故结合能

$$U_0=-\frac{\alpha N e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left(1-\frac{1}{n}\right)。$$

10-7 解：氢原子基态波函数是已归一化了的，因此有 $\int\psi_{A1}^2 d\tau_1=\int\psi_{A2}^2 d\tau_2=\int\psi_{B1}^2 d\tau_1=\int\psi_{B2}^2 d\tau_2=1$，则

$$\int\phi_1^2 d\tau_1 d\tau_2=C_1^2\iint\psi_{A1}^2\ \psi_{B2}^2 d\tau_1 d\tau_2$$

$$+\iint \psi_{A2}^2\ \psi_{B1}^2 d\tau_1 d\tau_2 - 2\iint \psi_{A1}\psi_{B2}\psi_{A2}\psi_{B1} d\tau_1 d\tau_2 \Big]$$

$$= 2C_1^2[1 - S] = 1$$

其中 $S = \iint \psi_{A1}\psi_{B1}\psi_{A2}\psi_{B2} d\tau_1 d\tau_2$

故 $C_1 = \frac{1}{2(1-S)}$

同理可得 $C_2 = \frac{1}{2(1+S)}$ 。

10-8 解：由归一化条件可得

$$\int \psi^2 d\tau = a_x^2 + a_y^2 + a_z^2 = 1$$

因立方体四个不相邻顶角方向分别为[1，1，1]，[-1，-1，1]，[1，-1，-1]，[-1，1，-1]，因而四组系数（a_x，a_y，a_z）必须与这些方向矢量成正比，即有

$$a_x^2 = a_y^2 = a_z^2$$

则得四组系数为$\left(\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}\right)$，$\left(-\frac{1}{\sqrt{3}}, -\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}\right)$，$\left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -\frac{1}{\sqrt{3}}, -\frac{1}{\sqrt{3}}\right)$，$\left(-\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, -\frac{1}{\sqrt{3}}\right)$。

10-9 解：由归一化条件得

$$\int \phi^2 \mathrm{d}\tau = b^2 + c^2 = 1$$

对于$\psi_1 = \dfrac{1}{\sqrt{3}}(p_x + p_y + p_z)$ 和 $\psi_2 = \dfrac{1}{\sqrt{3}}(-p_x - p_y + p_z)$，

由正交条件得

$$\int \phi_1 \phi_2 \mathrm{d}\tau$$

$$= \int b^2 S^2 \mathrm{d}\tau + \int \frac{c^2}{3}(p_x + p_y + p_z)(-p_x - p_y + p_z)\mathrm{d}\tau$$

$$= b^2 - \frac{c^2}{3} = 0$$

即得$b = \dfrac{1}{2}$， $c = \dfrac{\sqrt{3}}{2}$，则

$$\phi_1 = \frac{1}{2}(S + p_x + p_y + p_z)$$

同理，可求得其它几个ϕ波函数$\phi_2 = \dfrac{1}{2}(S - p_x - p_y + p_z)$，

$\phi_3 = \dfrac{1}{2}(S + p_x - p_y - p_z)$，$\phi_4 = \dfrac{1}{2}(S - p_x + p_y - p_z)$。

第 十 一 章

11-1 解：将$x_0(t) = 0$代入下式

$$x_n(t) = [A_1 e^{i(kna+\varphi_1)} + A_2 e^{-i(kna+\varphi_2)}] e^{-i\omega t} \qquad ①$$

得$A_1 = -A_2$，$\varphi_1 = \varphi_2$。因相角相等可取$\varphi_1 = \varphi_2 = 0$，上式的实数部分可写为

$$x_n(t) = 2A_1 \sin kna \sin\omega t \qquad ②$$

代表一个驻波。将①式代入（11-1）式后可得色散关系

$$\omega^2=\frac{4f}{m}\sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)$$

与行波解结果相同。因解为二行波线性组合，其第一布里渊区为 $0<k<\frac{\pi}{a}$。将 $x_N(t)=0$ 代入②式，得 $\sin kNa=0$，

即 $k=\frac{q\pi}{Na}$，且 $q=1,\ 2,\ 3,\cdots,(N-1)$。即振动模式数等于可动原子数。

11-2 证明：(1) 因 $M\gg m$，则 $\frac{4mM}{(m+M)^2}\sin^2(ka)\ll 1$，

$$\omega^2=\frac{f}{mM}\{(m+M)\pm[m^2+M^2$$

$$+2mM\cos(2ka)]^{1/2}\}$$

$$=\frac{f}{mM}(m+M)\left\{1\pm\left[1-\frac{4mM}{(m+M)^2}\sin^2(ka)\right]^{1/2}\right\}$$

则 $$\omega_+^2=\frac{2f}{mM}(m+M)\left\{1-\frac{mM}{(m+M)^2}\sin^2(ka)\right\}$$

$$\omega_-^2=\frac{2f}{m+M}\sin^2(ka)$$

即 $$\omega_-=\sqrt{\frac{2f}{M}}|\sin(ka)|,\quad \omega_+=\sqrt{\frac{2f}{m}}\left(1+\frac{m}{2M}\cos^2(ka)\right)$$

(2) $k=\pm\frac{\pi}{2a}$，$\sin ka=1$，则

$$\omega^2=\frac{f}{mM}\{(m+M)\pm[(m+M)^2-4mM]^{1/2}\}$$

$$=\frac{f}{mM}\{(m+M)\pm(M-m)\}=\frac{2f}{m}\text{或}\frac{2f}{M}$$

第一个解表示质量为m的轻原子振动，质量为M的重原子静止，圆频率仅与m有关，对应于光频支，第二个解对应于声频支，为所有重原子振动，轻原子静止。

(3) $M\approx m$，色散关系变为

$$\omega^2=\frac{4f}{m}\sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)$$

即单原子链色散关系。

11-3 解：因$u_n=A\exp i(kna-\omega t)$，第$n$个原子的动量为

$$m\frac{du_n}{dt}=-i\omega mA\exp i(kna-\omega t)$$

应用周期性边界条件，$k=\frac{2\pi q}{Na}$，q为整数，对原子动量求和，得原子链总动量为

$$P(k)=-i\omega mAe^{-i\omega t}\sum_{n=1}^{N}e^{ikna}$$

$$=-i\omega mAe^{-i\omega t}\sum_{n=1}^{N}\exp(2\pi i\frac{qn}{N})$$

$$=-i\omega mAe^{-i\omega t}\left\{\frac{1-\exp(2\pi iq)}{1-\exp(2\pi iq/N)}\right\}=0$$

$$(q\neq 0)$$

当 $q=0$（$k=0$）时，由于所有原子以速度 $-\mathrm{i}\omega A$ 运动，因而 $P(0)$ 恰好是整个链以此速度运动的动量。

11-4 解：(1) $\omega_{+max}=\sqrt{\dfrac{2f(M+m)}{mM}}=6.70\times10^{13}\mathrm{Hz}$

$$\omega_{+min}=\sqrt{\frac{2f}{m}}=5.99\times10^{13}\mathrm{Hz}$$

(2) $\omega_{-max}=\sqrt{\dfrac{2f}{M}}=3.00\times10^{13}\mathrm{Hz}$

(3) $h\omega_{+max}=4.41\times10^{-2}\mathrm{eV}$

$h\omega_{+min}=3.95\times10^{-2}\mathrm{eV}$

$h\omega_{-max}=1.97\times10^{-2}\mathrm{eV}$

(4) 由 $\langle n\rangle=\dfrac{1}{\mathrm{e}^{h\omega/k_BT}-1}$ 可得 $\langle n_{-max}\rangle=0.873$。

11-5 证明：纵波的总能量就是原子总能量之和。第 n 个原子动能为 $\dfrac{1}{2}m\left(\dfrac{\mathrm{d}u_n}{\mathrm{d}t}\right)^2$，与第 $n+1$ 原子的互作用势能为 $\dfrac{1}{2}f(u_n-u_{n+1})^2$，并属二原子共有，则波的总能量为

$$E=\frac{1}{2}m\sum_n\left(\frac{\mathrm{d}u_n}{\mathrm{d}t}\right)^2+\frac{1}{2}f\sum_n(x_n-x_{n+1})^2$$

将 u_n 的表达式代入上式，化简后得

$$E=\frac{1}{2}m\omega^2A^2\sum_n\sin^2(\omega t-kna)$$

$$+\frac{1}{2}fA^2\sum_n4\sin^2\left[\omega t-(2n+1)\frac{ka}{2}\right]\cdot\sin^2\frac{ka}{2}$$

因积分$\frac{1}{T}\int_0^T \sin^2(\omega t-\varphi)\mathrm{d}t=\frac{1}{2}$，得

$$\overline{E}=\frac{1}{4}m\omega^2A^2N+\frac{1}{2}fA^2(1-\cos ka)N$$

其中N为总原子数，$T=\frac{2\pi}{\omega}$代表周期。每个原子的时间平均总能量为

$$\frac{\overline{E}}{N}=\frac{1}{4}m\omega^2A^2+\frac{1}{2}f(1-\cos ka)A^2$$

利用色散关系$\omega^2=\frac{2f}{m}(1-\cos ka)$，可得

$$\frac{\overline{E}}{N}=\frac{1}{4}m\omega^2A^2+\frac{1}{4}m\omega^2A^2=\frac{1}{2}m\omega^2A^2$$

11-6 解：因k空间$\frac{2\pi}{a}$长度内k只能取N个值，$\mathrm{d}k$间隔内的振动模数为

$$f(k)\mathrm{d}k=\frac{N}{\frac{2\pi}{2}}\mathrm{d}k=\frac{Na}{2\pi}\mathrm{d}k$$

由色散关系得

$$\omega^2=\frac{2f}{m}(1-\cos ka)$$

对应于$\pm k$，ω取值相同，则

$$\rho(\omega)\mathrm{d}\omega=2\frac{Na}{2\pi}\mathrm{d}k=\frac{Na\,\mathrm{d}\omega}{\pi\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k}}$$

当 $k=\frac{\pi}{a}$ 时，$\omega=\sqrt{\frac{4f}{m}}=\omega_m$，则

$$\frac{d\omega}{dk}=\frac{\omega_m^2 a}{4\omega}\sin ka=\frac{\omega_m^2 a}{4\omega}\sqrt{1-\cos^2 ka}$$

$$=\frac{\omega_m^2 a}{4\omega}\sqrt{\left(1-\frac{\omega^2}{\omega_m^2}\right)\frac{4\omega^2}{\omega_m^2}}$$

$$=\frac{a}{2}\sqrt{\omega_m^2-\omega^2}$$

$$\rho(\omega)=\frac{Na}{\pi\frac{d\omega}{dk}}=\frac{2N}{\pi}\frac{1}{(\omega_m^2-\omega^2)^{1/2}}$$

由 $E=\int n(\omega, T)\hbar\omega\rho(\omega)\,d\omega$ 得热容量为

$$C_V=\frac{\partial E}{\partial T}=k_B\int_0^{\omega_m}\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)^2\frac{\exp(\hbar\omega/k_BT)\rho(\omega)}{[\exp(\hbar\omega/k_BT)-1]^2}d\omega$$

因 $\Theta=\frac{\pi\hbar}{k_B}\left(\frac{f}{m}\right)^{1/2}$，$x=\frac{\hbar\omega}{k_BT}$，则

$$C_V=2R\int_0^{2\Theta/\pi T}\left[\left(\frac{2\Theta}{T}\right)^2-(\pi x)^2\right]^{-1/2}\frac{x^2e^x}{(e^x-1)^2}\,dx$$

11-7　解：与三维情况相似，在 k 到 $k+dk$ 间的独立振动模式数对应于数平面中半径 n 到 $n+dn$ 间圆环的面积 $2\pi ndn$，且

$$2\pi ndn=\frac{L^2}{2\pi}kdk=\frac{S}{2\pi}kdk$$

即 $\rho(\omega)=\frac{3S\omega}{2\pi v_p^2}\,d\omega$，则

$$E=\frac{3S}{2\pi v_p^2}\int_0^{\omega_m}\frac{\hbar\omega^2\,d\omega}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}+E_0$$

$$=\frac{3S(k_BT)^3}{2\pi v_p^2\hbar^2}\int_0^{\omega_D}\frac{\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)^2 d\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}$$

$$=\frac{3S(k_BT)^3}{2\pi v_p^2\hbar^2}\int_0^{x_D}\frac{x^2dx}{e^x-1}$$

当 $T\to 0$ 时，$E\propto T^3$，故$C_V=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_S\propto T^2$ 。

第 十 二 章

12-1 解：三维无限深势阱中电子的势能可表为：在$0<x<L$、$0<y<L$、$0<z<L$区域内$U(x,y,z)=0$；而在上述区域外$U=\infty$。这样，在$0<x<L$，$0<y<L$，$0<z<L$区域内的薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi(x,y,z)$$

$$=E\psi(x,y,z) \qquad (1)$$

式中μ为电子质量；而在上述区域外其电子的波函数$\psi(x,y,z)=0$。现令$\psi(x,y,z)=u_1(x)u_2(y)u_3(z)$及能量$E=\frac{\hbar^2k^2}{2\mu}=\frac{\hbar^2}{2\mu}(k_x^2+k_y^2+k_z^2)$，并将此二式代入（1）即得：

$$\frac{d^2u_1(x)}{dx^2}+k_x^2u_1(x)=0$$

$$\frac{d^2u_2(y)}{dy^2}+k_y^2u_2(y)=0 \tag{2}$$

$$\frac{d^2u_3(z)}{dz^2}+k_z^2u_3(z)=0$$

波函数u_1、u_2、u_3必须满足下述边界条件：

$$\begin{aligned}&在\ x=0\ 及\ x=L处，u_1(x)=0\\&在\ y=0\ 及\ y=L处，u_2(y)=0\\&在\ z=0\ 及\ z=L处，u_3(z)=0\end{aligned} \tag{3}$$

方程（2）的解为：

$$\begin{aligned}u_1(x)&=A_1\sin k_x x\\u_2(y)&=A_2\sin k_y y\\u_3(z)&=A_3\sin k_z z\end{aligned} \tag{4}$$

其波矢分量k_x、k_y及k_z可由边界条件（3）定出：

$$k_x=\frac{n_x\pi}{L}，\ k_y=\frac{n_y\pi}{L}，\ k_z=\frac{n_z\pi}{L} \tag{5}$$

其中n_x、n_y及n_z为任意正整数。由（4）（5）可得

$$\begin{aligned}\psi(x,y,z)&=A\sin k_x x\sin k_y y\sin k_z z\\&=A\sin\frac{n_x\pi}{L}\sin\frac{n_y\pi}{L}\sin\frac{n_z\pi}{L}\end{aligned} \tag{6}$$

其中A为归一化常数。由$\int\psi^2 d\tau=1$，可得$A=\left(\frac{2}{L}\right)^{3/2}$。由（5）可得电子在势阱内的能量

$$E=\frac{\hbar^2\pi^2}{2\mu L^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2)。 \tag{7}$$

12-2　解：由上题结果（6）、（7），对于基态（$n_x=n_y=n_z=1$）来说，应有

$$\psi=\left(\frac{2}{L}\right)^{3/2}\sin\frac{\pi}{L}x\sin\frac{\pi}{L}y\sin\frac{\pi}{L}z$$

$$E=\frac{3\hbar^2\pi^2}{2\mu L^2}$$

简并度为1（非简并的）。

对第一激发态n_x、n_y、n_z可分别取三组值：（1，1，2），（1，2，1），（2，1，1）。其相应的波函数和能量为

$$\psi_1=\left(\frac{2}{L}\right)^{3/2}\sin\frac{\pi}{L}x\sin\frac{\pi}{L}y\sin\frac{2\pi}{L}z,$$

$$\psi_2=\left(\frac{2}{L}\right)^{3/2}\sin\frac{\pi}{L}x\sin\frac{2\pi}{L}y\sin\frac{\pi}{L}z,$$

$$\psi_3=\left(\frac{2}{L}\right)^{3/2}\sin\frac{2\pi}{L}x\sin\frac{\pi}{L}y\sin\frac{\pi}{L}z$$

$$E=6\cdot\frac{\hbar^2\pi^2}{2\mu L^2}$$

简并度为3。

第二激发态n_x、n_y、n_z可分别取三组值：（1，2，2），（2，1，2），（2，2，1）。相应的波函数可简写为：$\psi_1(1,2,2,)$，$\psi_2(2,1,2)$及$\psi_3(2,2,1)$。对应的能量为$E=9\cdot\frac{\hbar^2\pi^2}{2\mu L^2}$。简并度为3。这并不意味着更高激发态也只有三个简并度，如$\psi_1(4,3,2)$，$\psi_2(4,2,3)$ $\psi_3(3,4,2)$，$\psi_4(3,2,4)$，$\psi_5(2,3,4)$，$\psi_6(2,4,3)$等六个波函数对应于相同的能量$29\cdot\frac{\hbar^2\pi^2}{2\mu L^2}$，简并度为6。

对任意形状的方势阱，因$L_1\neq L_2\neq L_3$，故由边界条件得到的波矢为

$$k_x=\frac{n_x\pi}{L_1},\qquad k_y=\frac{n_y\pi}{L_2},\qquad k_z=\frac{n_z\pi}{L_3}$$

相应的波函数及能量为

$$\psi=\left(\frac{8}{L_1L_2L_3}\right)^{1/2}\sin\frac{n_x\pi}{L_1}x\sin\frac{n_y\pi}{L_2}y\sin\frac{n_z\pi}{L_3}z$$

$$E=E_x+E_y+E_z=\frac{\hbar^2\pi^2}{2\mu}\left(\frac{n_x^2}{L_1^2}+\frac{n_y^2}{L_2^2}+\frac{n_z^2}{L_3^2}\right)$$

可见，方势阱的形状对能级简并度有影响。在一般情况下（$L_1\neq L_2\neq L_3$），简并全部退化为非简并的。

12-3　解：满足（12-1）式的任意组正整数n_x、n_y、n_z决定了八分之一球面上的一个点（因三个坐标均为正的点都集中在第一象限内），每个这样的点代表电子的一个可能状态。可知在1/8球面上的点数是能量E所可能具有的量子态数。能量在$E\to E+\mathrm{d}E$间的量子态数应等于在球壳$4\pi R^2\mathrm{d}R$内所含点数的1/8。设点的体密度为1，这样，能量在$E\to E+\mathrm{d}E$之间的量子态数为

$$\mathrm{d}G=\frac{1}{8}\cdot4\pi R^2\mathrm{d}R=2\pi V\left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)^{3/2}\sqrt{E}\,\mathrm{d}E$$

其中$V=L^3$，为金属体积。考虑到每个由（n_x，n_y，n_z）决定的量子态可容纳两个自旋相反的电子，故

$$\mathrm{d}G=4\pi V\left(\frac{2\mu}{h^2}\right)^{3/2}\sqrt{E}\,\mathrm{d}E=C\sqrt{E}\,\mathrm{d}E$$

其中$C=4\pi V\left(\frac{2\mu}{h^2}\right)^{3/2}$。状态密度（单位能量间隔中的量子态数）为$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}E}=C\sqrt{E}$。

12-4 解：一维周期场中电子的波函数$\psi_k(x)$应满足布洛赫定理$\psi_k(x)=e^{ikx}u_k(x)$，其中$u_k(x+a)=u_k(x)$，故有$\psi_k(x+a)=e^{ika}\psi_k(x)$。

（1）$\psi_k(x+a)=\sin\frac{x+a}{a}\pi=-\sin\frac{x}{a}\pi=-\psi_k(x)$，由此可得$e^{ika}=-1$，$k=\pi/a$。将$k=\pi/a$代入波函数中，得

$$\psi_k(x)=e^{i\frac{\pi}{a}x}\left(e^{-i\frac{\pi}{a}x}\sin\frac{\pi}{a}x\right)$$

$$=e^{i\frac{\pi}{a}x}u_k(x)$$

其中$u_k(x)=e^{-i\frac{\pi}{a}x}\sin\frac{\pi}{a}x$，显然有$u_k(x+a)=u_k(x)$，故$\psi_k(x)=\sin\frac{x}{a}\pi$的波矢是$\pi/a$。

（2）$\psi_k(x+a)=i\cos\frac{3(x+a)}{a}\pi=-i\cos\frac{3x}{a}\pi=-\psi_k(x)$，所以有$e^{ika}=-1$，$k=\pi/a$。按与（1）相同的方法，将$k=\pi/a$代入$\psi_k(x)$，可得$u_k(x)=e^{-i\frac{\pi}{a}x}\left(i\cos\frac{3\pi}{a}\pi\right)$，并可证明$u_k(x)=u_k(x+a)$，所以$\psi_k(x)=i\cos\frac{3x}{a}\pi$的波矢仍为$\pi/a$。

（3）$\psi_k(x+a)=\sum\limits_{l=-\infty}^{\infty}f(x+a-la)$

$$= \sum_{l=-\infty}^{\infty} f[x-(l-1)a] = \psi_k(x)$$

可得，$e^{ika} = 1$，$k = 0$。

$$(4)\ \psi_k(x+a) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} (-i)^m f(x+a-ma)$$

$$= -i \sum_{m=-\infty}^{\infty} (-i)^{m-1} f[x-(m-1)a]$$

$$= -i \sum_{l=-\infty}^{\infty} (-i)^l f(x-la) = -i\,\psi_k(x)$$

故，$e^{ika} = -i$，$k = -\pi/2a$。

上述所确定的k并不是唯一的，这些k值加上$2\pi/a$的整数倍后仍是需要的解。例如，由 $e^{ika} = -i$，即有$ka = -\pi/2 + 2n\pi$，故 $k = -\pi/2a + 2n\pi/a$。

12-5　作图说明：(1) 只需在$k<0$的区域中绘出与图12-1关于纵轴镜对象的另一半图象即可得到$p = 3\pi/2$时能带的扩展布里渊区表示。

(2) 在(1)结果的基础上补足另外半个周期的曲线，再重复几个周期即可得到能带的周期性表示。

(3) 在(2)结果的基础上，截取$-\frac{\pi}{a} \leqslant k < \frac{\pi}{a}$区间的那部分曲线即可得到能带的简约布里渊区表示。

参 考 文 献

〔1〕 曾谨言，《量子力学》，科学出版社，1981。
〔2〕 郭敦仁，《量子力学初步》，高教出版社，1978。
〔3〕 周世勋，《量子力学》，上海科技出版社，1961。
〔4〕 A. T. Fromhold, Quantum Mechanics for Applied Physics and Engineering, Academic Press, New York, 1981.
〔5〕 P. Landshoff & A. Metherell, Simple Quantum Physics, Cambridge University Press, 1979.
〔6〕 C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, Mécanique Quantique, Hermann Paris, 1977.
〔7〕 王竹溪，《统计物理学导论》，高教出版社，1956。
〔8〕 方俊鑫、陆栋，《固体物理学》，上海科技出版社，1980。
〔9〕 苟清泉 《固体物理学简明教程》，人民教育出版社，1980。
〔10〕 A. J. 德克尔 《固体物理学》，（中泽本），科学出版社，1965。
〔11〕 华罗庚，《高等数学引论》，科学出版社，1963。
〔12〕 梁昆淼，《数学物理方法》，人民教育出版社，1978。